

# BEST AVAILABLE COPY

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 11 月 25 日 (25.11.2004)

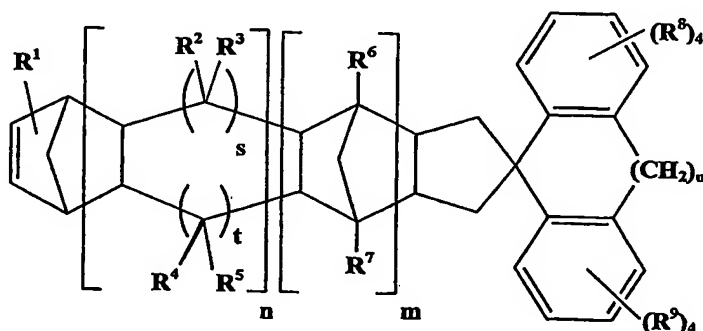
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/101478 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 13/72, C08G 61/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006095
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 27 日 (27.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-135702 2003 年 5 月 14 日 (14.05.2003) JP  
特願2003-185203 2003 年 6 月 27 日 (27.06.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮本 佳和 (MIYAMOTO, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 宮木 伸行 (MIYAKI, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 後藤 幸平 (GOTO, Kohei) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 橋口 裕一 (HASHIGUCHI, Yuichi) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 13 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
一 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NORBORNENE DERIVATIVE, NORBORNENE POLYMER PRODUCED BY RING-OPENING (CO)POLYMERIZATION, AND PROCESS FOR PRODUCING THE POLYMER BY RING-OPENING (CO)POLYMERIZATION

(54) 発明の名称: ノルボルネン系誘導体、ノルボルネン系開環 (共) 重合体ならびに該開環 (共) 重合体の製造方法



(Im)

(57) Abstract: A norbornene derivative characterized by being represented by the following general formula (Im). It is a novel norbornene derivative useful as a precursor monomer for producing a cycloolefin polymer which is excellent in transparency and heat resistance and reduced in water absorption and the birefringence and wavelength dispersion of which have been regulated at will. Also provided is a norbornene polymer produced by ring-opening (co)polymerization which is excellent in transparency and heat resistance, has high solubility in organic solvents, and has peculiar birefringence and wavelength dependence.

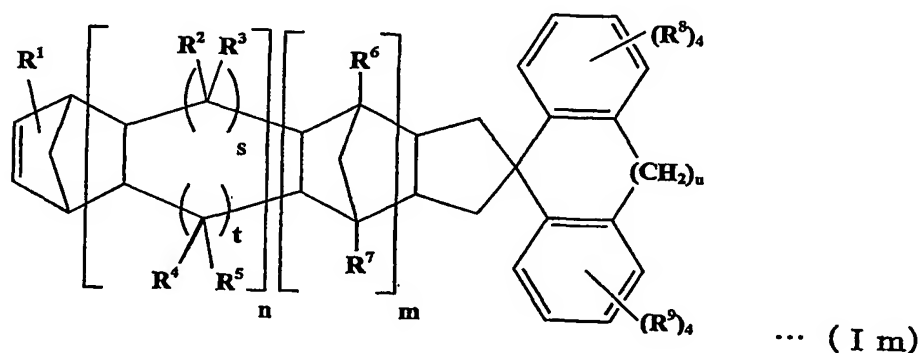
[続葉有]

WO 2004/101478 A1



## (57) 要約:

本発明のノルボルネン系誘導体は、下記一般式 (I m) で表されることを特徴としている。



本発明によれば、優れた透明性、耐熱性、低吸水性を示し、かつ、複屈折性や波長分散性を自在にコントロールした環状オレフィン系重合体を製造するための前駆体モノマーとして有用な、新規なノルボルネン系誘導体を提供することができる。また、本発明によれば、透明性および耐熱性に優れ、有機溶媒への高い溶解性を示し、特異な複屈折性および波長依存性を有するノルボルネン系開環 (共) 重合体、およびその製造方法を提供することができる。

## 明 細 書

### ノルボルネン系誘導体、ノルボルネン系開環（共）重合体ならびに該開環（共）重合体の製造方法

5

#### 技術分野

本発明は、新規なノルボルネン系誘導体に関する。詳しくは、本発明は、優れた透明性、耐熱性、低吸水性を有し、かつ複屈折の大きさや波長分散性を自在にコントロールできる環状オレフィン系重合体を製造するための前駆体モノマーとして好適に用いられる新規なノルボルネン系誘導体に関する。

また本発明は、前記ノルボルネン系誘導体から誘導される構造単位を有する、ノルボルネン系開環（共）重合体およびその製造方法に関する。詳しくは、本発明は、透明性および耐熱性に優れ、有機溶媒への高い溶解性を有し、特異な複屈折性および波長依存性を有するノルボルネン系開環（共）重合体およびその製造方法に関する。

15

#### 背景技術

環状オレフィン類をモノマーとして用いて製造される環状オレフィン系樹脂は、主鎖骨格に嵩高な脂環構造を有することから非晶性となり、優れた透明性、耐熱性を示し、光弾性係数が小さく、かつ、低吸水性、耐酸性、耐アルカリ性、高い電気絶縁性などの性状を有する。このため、環状オレフィン系重合体を、ディスプレイ用途（位相差フィルム、拡散フィルム、液晶基板、タッチパネル用フィルム、導光板、偏光板保護フィルム）、光学レンズ用途、光ディスク用途（CD、MD、CD-R、DVDなど）、光ファイバー用途、光学フィルム／シ

20

ート用途、光半導体封止用途などに利用することが検討されている。

このような環状オレフィン系樹脂の中でも、特に反応性の高いノルボルネン類を前駆体とする環状オレフィン系樹脂の開発が中心に行われており、液晶ディスプレイ等のオプトエレクトロニクス技術の目覚ましい成長とともに、その需要量が増えている。

上述のように、環状オレフィン系樹脂からなるフィルムは、複屈折が比較的小さいことにより、偏光板保護フィルム、液晶基板材料などへの利用が、位相差安定性を有することより位相差フィルムなどの光学補償フィルムなどへの利用がそれぞれ期待されている。

たとえば、特開平4-245202号公報、特開平4-36120号公報、特開平5-2108号公報および特開平5-64865号公報には、環状オレフィン系樹脂のフィルムを用いた位相差板が記載されている。また、特開平5-212828号公報および特開平7-77608号公報には、環状オレフィン系樹脂のフィルムを、偏光板の保護フィルムに使用することが記載されている。さらに特開平5-61026号公報には、環状オレフィン系樹脂のフィルムからなる液晶表示素子用基板が記載されている。

一方、電卓やデジタル時計、オーディオ表示等から実用化が始まった液晶ディスプレイは、非常に薄くコンパクトで低消費電力であるという特徴を活かし、各種モバイル機器（ノートパソコン、PDA、携帯電話）、液晶テレビ、カーナビゲーション、各種液晶モニター等の様々な機器に応用されるに至っている。また、近年の情報化時代の加速により、モバイル機器にはメールのやり取りや情報サイトへのアクセスといった機能が重要視されており、ディスプレイにはカラー化や更なる高精細化が求められている。このような状況に伴って、用いられる材料にも自在に光学特性を制御できる等の特殊な特性が要求されるよう

になった。

たとえば、近年のモバイル用液晶セルには、高機能かつ低消費電力を達成するために、反射機能と透過機能を持たせた半透過型表示方式が注目されている。この半透過型表示方式には、広い波長領域で円偏光を得るために、長波長側に  
5 向かって右上がりに位相差が大きくなるような波長分散（逆波長分散性）の材料が必要とされる。しかしながら、一般的に位相差フィルムは、延伸配向により、透過光に位相差（複屈折）を与える機能が付与されているが、透過光の波長が長波長になるにつれて透過光の位相差（複屈折）の絶対値は小さくなる傾向を有するため、可視光領域全域（400～800nm）において、たとえば  $1/4$   
10 波長などの特定の位相差を透過光に与えることは非常に困難であった。そして、このような高度な光学特性を、1枚のフィルムで発現させることは、従来の環状オレフィン系樹脂では達成されていなかった。

しかしながら現在では、反射型や半透過型の液晶ディスプレイや、光ディスク用ピックアップなどの用途においては、実際に、可視光領域全域（400～800  
15 nm）などの広範な波長領域において、 $1/4$ 波長の位相差を与える位相差フィルムが必要とされており、さらに、液晶プロジェクターなどの用途では、 $1/2\lambda$ の位相差が求められている。

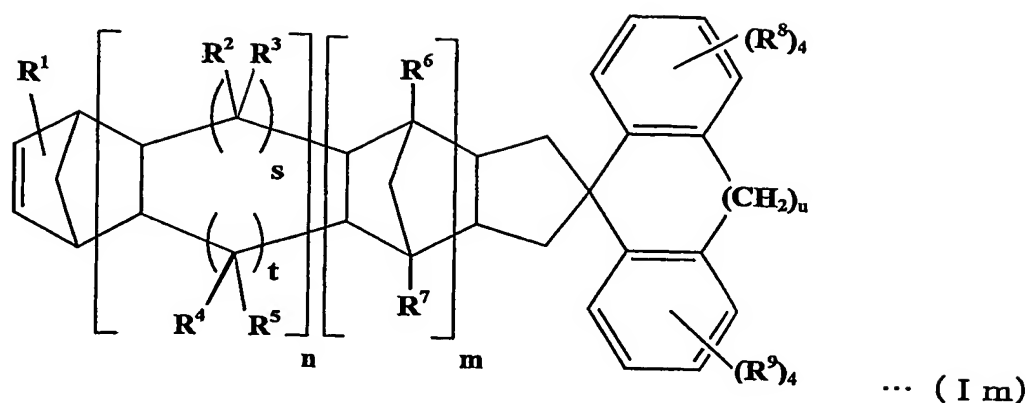
このため、従来の環状オレフィン系樹脂からなる光学フィルムでは、このような位相差を達成するには2枚以上のフィルムを積層化させる必要があった。  
20 しかしながら、フィルムを積層した光学フィルムの製造では、精密な角度で2枚のフィルムを貼り合わせる必要があるため、フィルムの張り合わせ、切り出し、接着など、製造工程が複雑であり、生産性が非常に悪く、また得られる位相差フィルムが厚くなり、モバイル機器に応用する場合、軽量化やコンパクト化を妨げるという問題があった。

このようにモバイル機器の小型化、軽量化が加速する状況において、広範な波長領域で所望の位相差を有する、単層の光学フィルムの実現が望まれており、光学分野での要求特性に合わせて複屈折の大きさや波長分散性を自在にコントロールできる環状オレフィン系樹脂の出現が強く求められている。

- 5      本発明者は、このような状況を鑑みて鋭意研究した結果、特定の新規なノルボルネン系誘導体から得られる、新規なノルボルネン系開環（共）重合体およびその水素添加物が、重合組成および単量体の置換基の設計により、複屈折（位相差）の大きさのみならず、波長依存性をもコントロールし得ることを見出し、本発明を完成するに至った。
- 10     本発明は、優れた透明性、耐熱性および低吸水性を有し、かつ、所望の程度にコントロールされた複屈折率および波長分散性を有する環状オレフィン系重合体の前駆体として用いることのできる、新規なノルボルネン系誘導体を提供することを課題としている。
- 15     また本発明は、所望の複屈折特性および波長依存性を有するとともに、透明性および耐熱性に優れた光学材料を製造し得る、新規なノルボルネン系開環（共）重合体およびその製造方法を提供することを目的としている。

#### 発明の開示

- 本発明のノルボルネン系誘導体は、下記一般式（I m）で表されることを特徴
- 20     徴としている；

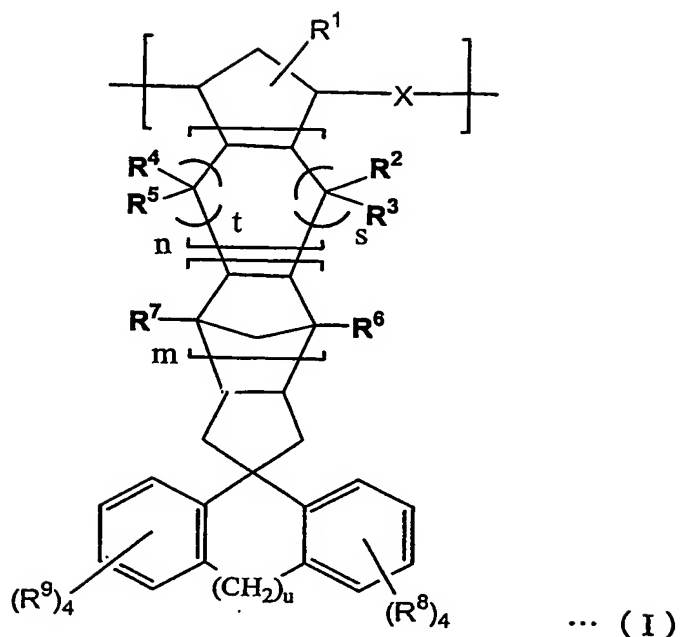


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表わし、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ はそれぞれ独立に0～3の整数であり、 $m$ および $n$ はそれぞれ独立に0～2の整数である。)

このような本発明のノルボルネン系誘導体では、前記一般式 (I m) において、 $n$ が0であり、かつ、 $m$ が0または1であることが好ましく、また、前記一般式 (I m) において、 $u$ が0または1であることが好ましい。

本発明のノルボルネン系誘導体では、前記一般式 (I m) において、 $n$ が1または2であり、 $s$ および $t$ が1であり、かつ、 $u$ が0または1であることも好ましい。さらに本発明のノルボルネン系誘導体では、前記一般式 (I m) において、 $R^8$ のうち3つ以上および $R^9$ のうち3つ以上が水素原子であることが好ましい。

本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体は、下記一般式 (I) で表される構造単位 (I) を有することを特徴としている；



(式 (I) 中、 $m$  および  $n$  は、それぞれ独立に 0 ～ 2 の整数であり、

$X$  は、式： $-\text{CH}=\text{CH}-$  で表される基、または、式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  で表される基であり、

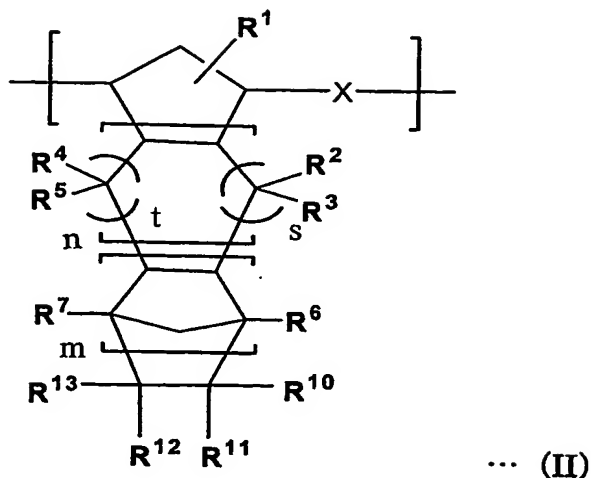
- 5  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

$s, t, u$  は、それぞれ独立に 0 ～ 3 の整数である。).

- 10 このような本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体では、前記構造単位 (I) を、全構造単位中 2 モル% 以上含有することが好ましい。

本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体は、下記一般式 (II) で表される構造単位 (II) をさらに有することが好ましい；





(式 (II) 中、 $m$  および  $n$  は、それぞれ独立に  $0 \sim 2$  の整数であり、

Xは、式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、または、式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基であり、

5 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子；窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単環または多環の基を形成してもよく、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>、または、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよく、

15 s および t は、それぞれ独立に  $0 \sim 3$  の整数である。)

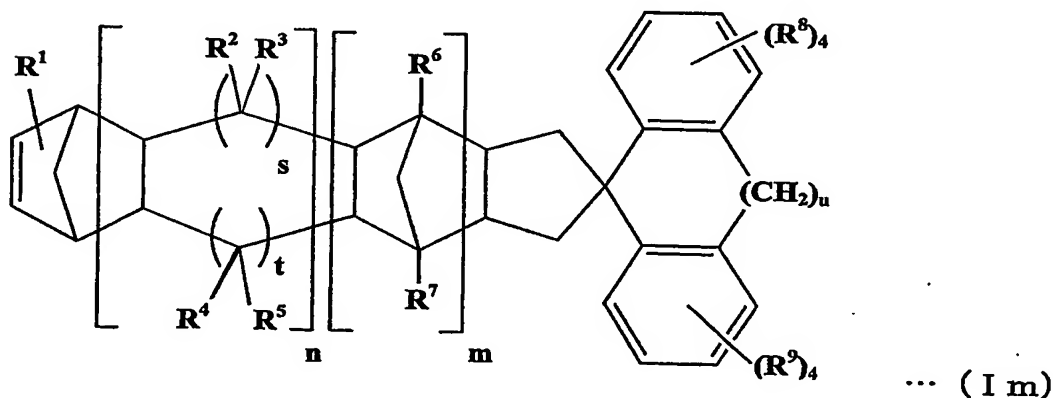
このような本発明のノルボルネン系開環共重合体では、前記構造単位 (II) を全構造単位中 98 モル%以下の割合で有することが好ましい。

本発明のノルボルネン系開環共重合体は、前記構造単位 (I) および前記構造単位 (II) の合計が、全構造単位中 5 モル%以上であることが好ましい。

本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体は、ノルボルネン系開環 (共) 重合体中、構造単位 (I) および構造単位 (II) における X の合計の 90 モル%以上が、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  で表される基であることが好ましい。

本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体では、構造単位 (I) が、前記一般式 (I) において、 $m=0$ 、 $n=0$ 、 $u=0$ であることが好ましい。

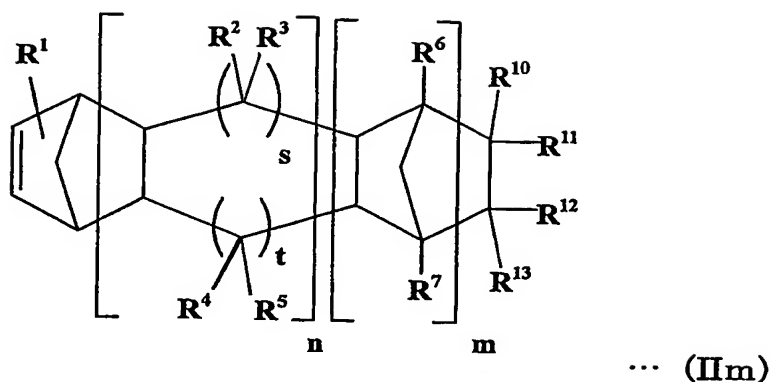
本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体の製造方法は、下記一般式 (Im) で表されるノルボルネン系単量体 (Im) を、必要に応じて下記一般式 (IIIm) で表されるノルボルネン系単量体 (IIIm) とともに開環 (共) 重合することを特徴としている；



(式 (Im) 中、 $m$ および $n$ は、それぞれ独立に 0～2 の整数であり、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子；  
ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1～30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

$s$ 、 $t$ 、 $u$ は、それぞれ独立に 0～3 の整数である。)



(式 (II<sub>m</sub>) 中、 $m$ および $n$ は、それぞれ独立に0～2の整数であり、

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

$R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単環または多環の基を形成してもよく、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、または、 $R^{12}$ と $R^{13}$ は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよく、

$s$ および $t$ は、それぞれ独立に0～3の整数である。)

このような本発明のノルボルネン系開環（共）重合体の製造方法では、前記一般式 (I<sub>m</sub>) で表されるノルボルネン系単量体 (I<sub>m</sub>) を、必要に応じて前記一般式 (II<sub>m</sub>) で表されるノルボルネン系単量体 (II<sub>m</sub>) とともに開環（共）重合し、次いで水素添加することが好ましい。

なお、本出願は、特願2003-135702号および特願2003-185207号からの優先権を主張するが、引用することによりこれらを援用する。

### 図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 で得たノルボルネン誘導体の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを示す。

- 5 図 2 は、実施例 1 で得たノルボルネン誘導体の赤外吸収 (IR) スペクトルを示す。

図 3 は、実施例 2 で得たノルボルネン誘導体の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを示す。

- 10 図 4 は、実施例 2 で得たノルボルネン誘導体の赤外吸収 (IR) スペクトルを示す。

図 5 は、実施例 3 で得た開環重合体水素添加物の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを示す。

図 6 は、実施例 3 で得た開環重合体水素添加物の赤外吸収 (IR) スペクトルを示す。

- 15 図 7 は、実施例 4 で得た開環重合体水素添加物の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを示す。

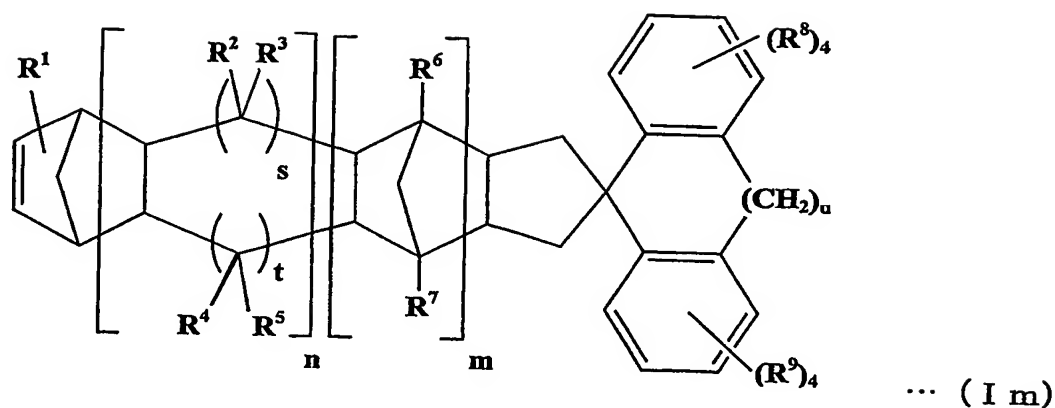
図 8 は、実施例 4 で得た開環重合体水素添加物の赤外吸収 (IR) スペクトルを示す。

### 20 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について具体的に説明する。

#### <ノルボルネン系誘導体>

本発明のノルボルネン系誘導体は、下記一般式 (I m) で表される。



前記式 (I m) において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表わす。

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；エチリデン基、プロピリデン基等のアルキリデン基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の芳香族基等が挙げられる。これらの炭化水素基は置換されていてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、フェニルスルホニル基、シアノ基等が挙げられる。

また、上記の置換または非置換の炭化水素基は、直接環構造に結合していてもよいし、あるいは連結基 (linkage) を介して結合していてもよい。連結基としては、例えば炭素原子数 1 ～ 10 の 2 価の炭化水素基 (例えば、-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-、q は 1 ～ 10 の整数で表わされるアルキレン基)；酸素原子、窒素原子、イオウ

原子またはケイ素原子を含む連結基（例えば、カルボニル基（ $-\text{CO}-$ ）、カルボニルオキシ基（ $-\text{COO}-$ ）、スルホニル基（ $-\text{SO}_2-$ ）、スルホニルエステル基（ $-\text{SO}_2-\text{O}-$ ）、エーテル結合（ $-\text{O}-$ ）、チオエーテル結合（ $-\text{S}-$ ）、イミノ基（ $-\text{NH}-$ ）、アミド結合（ $-\text{NHCO}-$ ）、シロキサン結合（ $-\text{Si}(\text{R}_2)\text{O}-$ ）（ここで、Rはメチル、エチル等のアルキル基））；あるいはこれらの2種以上が組み合わさって連なったものが挙げられる。

極性基としては、例えば水酸基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、カルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、アミド基、イミド基、トリオルガノシロキシ基、トリオルガノシリル基、アミノ基、アシル基、アルコキシシリル基、スルホニル基、およびカルボキシル基などが挙げられる。さらに具体的には、上記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられ；カルボニルオキシ基としては、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、及びベンゾイルオキシ基等のアリールカルボニルオキシ基が挙げられ；アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられ；アリーロキシカルボニル基としては、例えばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、フルオレニルオキシカルボニル基、ビフェニリルオキシカルボニル基等が挙げられ；トリオルガノシロキシ基としては例えばトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基等が挙げられ；トリオルガノシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられ；アミノ基としては第1級アミノ基等が挙げられ、アルコキシシリル基としては例えばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等が挙げられる。

前記一般式（I m）において、s、t、uはそれぞれ独立に0～3の整数、好ましくは0～2の整数であり、mおよびnはそれぞれ独立に0～2の整数で

ある。

nおよびmが上記値より大きくなると、高純度化が難しくなったり収率が低下したりして製造しにくくなることがある他、係るノルボルネン系誘導体を用いて得られる重合体のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が高くなりすぎて延伸加工等の熱加工性が低下することがある。

このような本発明のノルボルネン系誘導体は、前記一般式 (I m) において、nが0であり、かつ、mが0または1であることが好ましい。また、本発明のノルボルネン系誘導体は、前記一般式 (I m) において、uが0または1であることも好ましい。特に、一般式 (I m) において、 $m=n=0$  であって、かつ、 $u=0$  である化合物は、比較的容易に合成でき、しかも、該誘導体を用いて得られる重合体が耐熱性と熱加工性とのバランスに優れ、さらに強靱性を兼ね備えるため好ましい。更に、m、nおよびuが上記値である本発明のノルボルネン系誘導体を開環重合して得られる環状オレフィン系重合体は、逆波長分散性に特に優れるため、逆波長分散性を利用する用途においては、係るノルボルネン系誘導体が好ましい。

また、一般式 (I m) において、nが1または2、好ましくはnが1の場合には、 $s=t=1$ 、かつ、uが0または1であることが好ましい。特に、 $n=1$  であり、mが0または1であり、 $s=t=1$  であり、かつ、 $u=0$  である化合物は、該誘導体を用いて得られる重合体が耐熱性と熱加工性とのバランスに優れ、さらに強靱性を兼ね備えるため好ましい。

また、前記一般式 (I m) においては、 $R^8$  のうち3つ以上および  $R^9$  のうち3つ以上が水素原子であることが好ましい。

本発明のノルボルネン系誘導体としては、たとえば、ノルボルネンジメタノールを適切な脱離基 (トシル基、ハロゲン原子等) で修飾した後、フルオレン

アニオンと反応させて得られるスピロ化合物等が挙げられる。

このような本発明のノルボルネン系誘導体は、具体的には、たとえば以下に示す製造方法により得ることができる。また、本発明のノルボルネン系誘導体としては、具体的には、たとえば以下に示す化合物が挙げられる。なお、本発明に係るノルボルネン系誘導体は、これらの製造方法や具体例に何ら限定されるものではない。

#### ノルボルネン系誘導体の製造方法

本発明のノルボルネン系誘導体としては無水マレイン酸とシクロペンタジエンの Diels-Alder 反応物である 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物を還元させて得られるノルボルネンジメタノールを適切な脱離基（トシル基、ハロゲン原子等）で修飾した後、フルオレン誘導体アニオンと反応させて合成されるスピロ化合物等が挙げられる。5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物には endo 体と exo 体の 2 種の異性体が存在し、この異性体構造は還元反応およびフルオレン誘導体アニオンとの環化反応においても保持されるため、本発明のノルボルネン系誘導体は endo 体と exo 体の 2 種の異性体を作り分けることが可能である。無水マレイン酸とシクロペンタジエンの Diels-Alder 反応によって得られる 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物は通常 endo 体構造を有しており、この化合物を出発原料として endo 体のノルボルネン系誘導体を合成することができる。また、Kastner, K.F. et al. J. Mol. Catal.; 15; 47 (1982)に開示されているように 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物は 180~200℃程度の高温で加熱することで exo 体に異性化させることが出来、exo 体無水物を原料として exo 体のノルボルネン系誘導体を合成することが可能である。

また、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物はシクロペンタジエン



もしくはジシクロペンタジエンと密閉容器内で適切な温度条件で反応させることで任意のシクロ環構造を有するジカルボン酸無水物（以下、環状オレフィンジカルボン酸無水物）とすることができる。本 Diels-Alder 反応は通常 150～200℃の温度条件で実施される。本反応によって生成する環状オレフィンジカルボン酸無水物から、前述の方法と全く同様にして任意のシクロ環構造を有するノルボルネン系誘導体を合成することができる。

次に環状オレフィンジカルボン酸無水物の還元方法について記す。環状オレフィンジカルボン酸無水物は種々の還元試薬を使用してジメタノール体に還元することができる。還元試薬としては、例えば、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化アルミニウムリチウム、水素化アルミニウム、水素化トリメトキシアルミニウムリチウム、水素化アルミニウムナトリウム、水素化ビス（2-メトキシエトキシ）アルミニウムナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム-無水塩化アルミニウム系、水素化ホウ素ナトリウム-三フッ化ホウ素系、ジボラン、ジボラン-ジメチルスルフィド錯体などを挙げることができる。更に Ru/C、Ru<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などのルテニウム触媒および活性化 Cu-CrO 触媒を用いて水素添加して還元することも可能である。これらのうち、エーテル、テトラヒドロフラン等の溶媒中で水素化アルミニウムリチウムを使用して還元する方法が一般的に実施され、Nelson, W.L. et al., J.Org.Chem.;40:3658 (1975)、Nagao, Yoshimitsu et al., Tetrahedron;40:8;1215(1984)などの多数の文献に 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物の還元反応の実施例が開示されている。

環状オレフィンジカルボン酸無水物のジメタノール体はフルオレン誘導体アニオンと反応させる前に適切な脱離基（トシル基、ハロゲン原子等）で修飾する必要がある。トシル基はジメタノール体をピリジン中、室温以下の低温で p-トルエンスルホンクロリドと反応させることによって導入することができる。

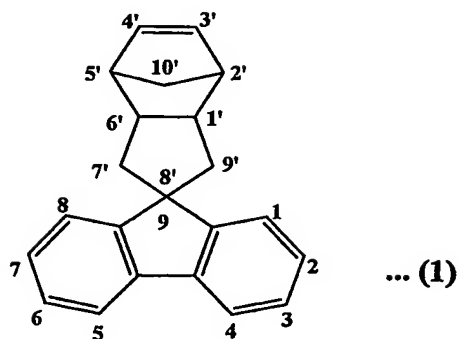
る。また、適切なハロゲン化剤（塩化チオニル、五塩化リン、三塩化リン、三臭化リン、オキシ塩化リン等）を使用してジアルコール体をジハロゲン化物にすることができる。

- 本発明のノルボルネン系誘導体は予め適切な塩基を使用して発生させたフル
- 5 オレン誘導体アニオン中に、上記の脱離基（トシル基、ハロゲン原子等）で修飾した環状オレフィン化合物を加えることで合成することができる。本反応は低温で実施することが好ましく、通常 $-78^{\circ}\text{C}$ ～室温程度の温度範囲で実施される。フルオレン誘導体アニオンを生成する為に使用される塩基としては、例えば、*n*-ブチルリチウム・フェニルリチウムなどの有機リチウム、ソーダアミド・リチウムジイソプロピルアミド等の金属アミド、水酸化ナトリウム・水酸化カリウムなどの金属水酸化物、ナトリウムメトキシド・ナトリウムエトキシド・*t*-ブトキシカリウムなどの金属アルコキシドを例示することができる。
- 10 Ohwada, Tomohiko J.Am.Chem.Soc.;114:23:8818 (1992)には *n*-ブチルリチウムによってフルオレンアニオンを生成し、2,4-ジハロブタンと反応させてスピロ環状化合物を合成する例が、Jason, Mark E. et al. ,J.Org.Chem.;
- 15 56:11:3664 (1991)には *t*-ブトキシカリウムによってフルオレンアニオンを生成し、2,4-ジブロモブタンと反応させてスピロ環状化合物を合成する例が開示されている。

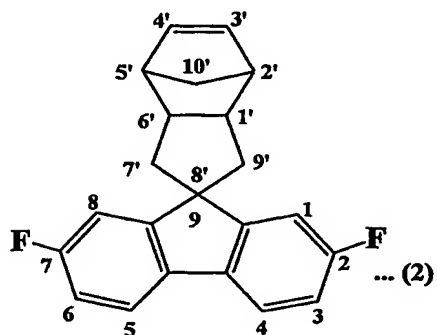
#### ノルボルネン系誘導体の具体例

- 20 上記一般式（I m）で表される、本発明に係るノルボルネン系誘導体としては、たとえば以下のものが挙げられる。

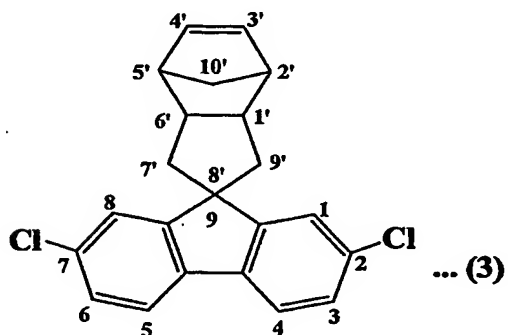
<m=n=0で表わされるノルボルネン誘導体の例>



(1) スピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

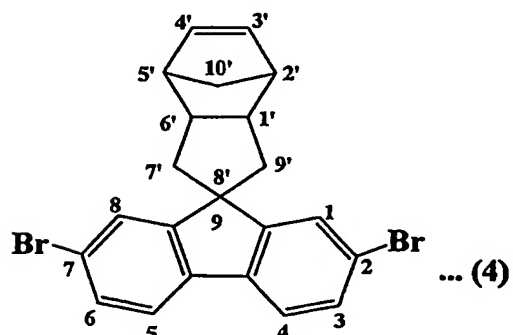


(2) スピロ[2,7-ジフルオロフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

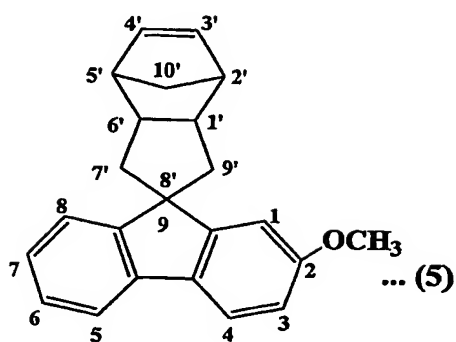


5

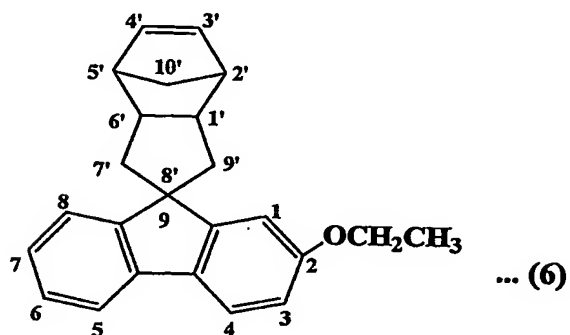
(3) スピロ[2,7-ジクロロフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、



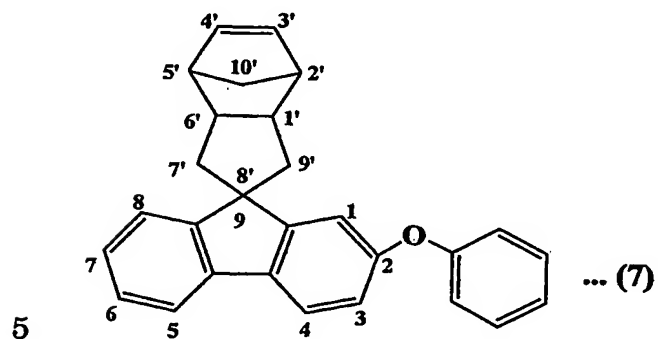
(4) スピロ[2,7-ジブロモフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、



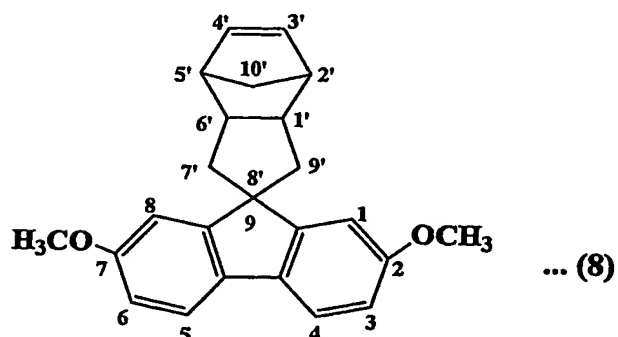
(5) スピロ[2-メトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、



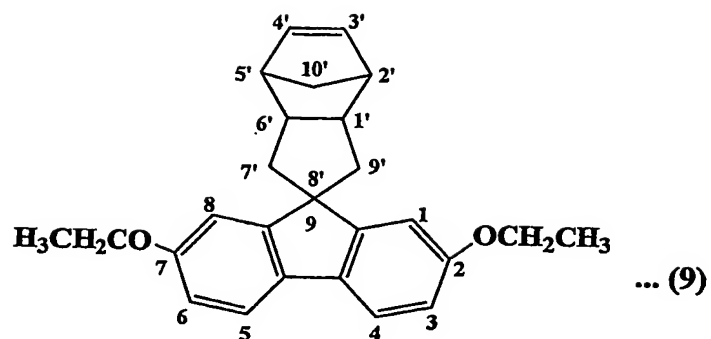
(6) スピロ[2-エトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、



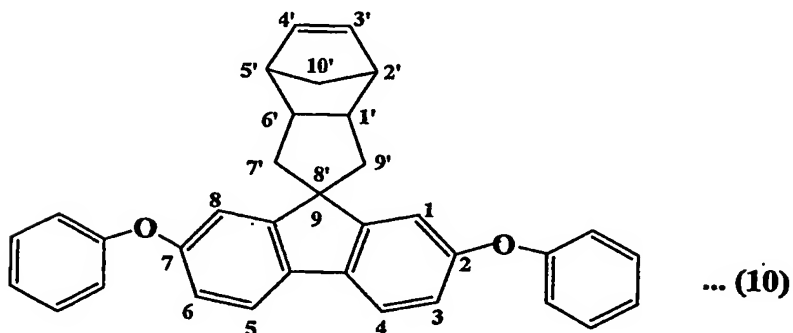
(7) スピロ[2-フェノキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、



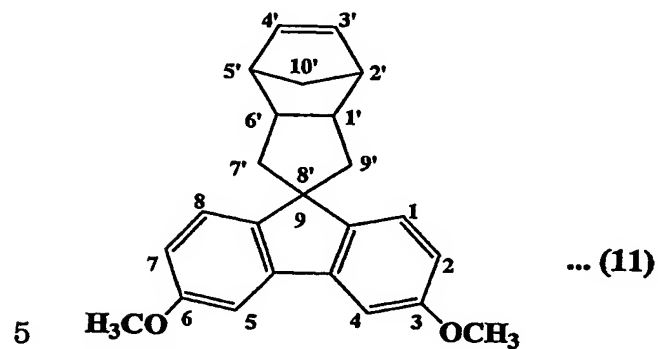
(8) スピロ[2,7-ジメトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、



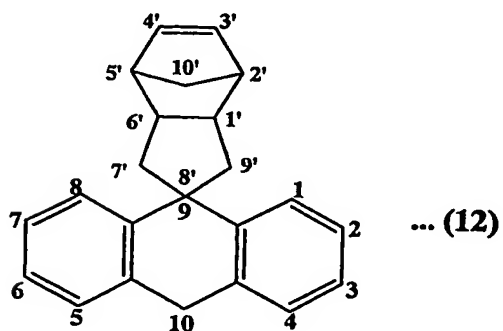
(9) スピロ[2,7-ジエトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、



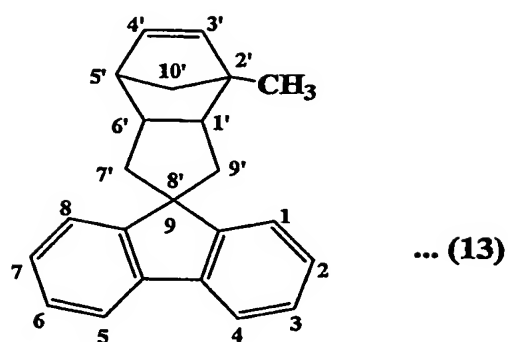
(10) スピロ[2,7-ジフェノキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、



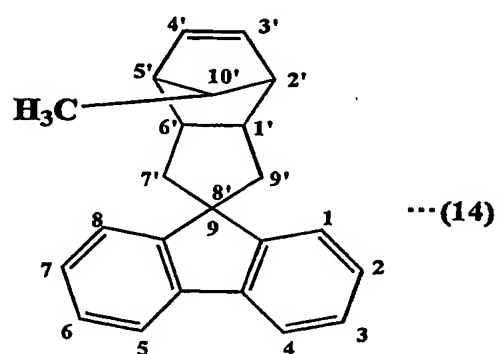
(11) スピロ[3,6-ジメトキシフルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、



(12) スピロ[9,10-ジヒドロアントラセン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

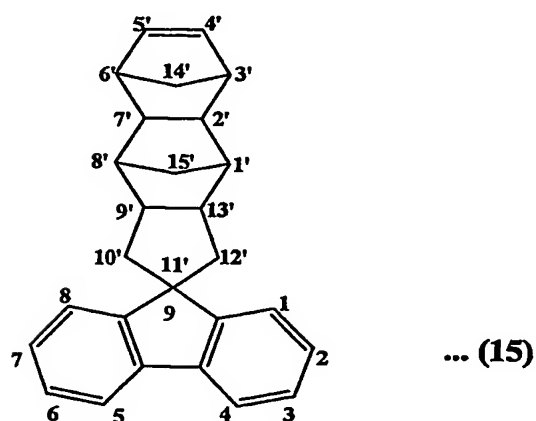


(13) スピロ[フルオレンー9, 8' -[2]メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

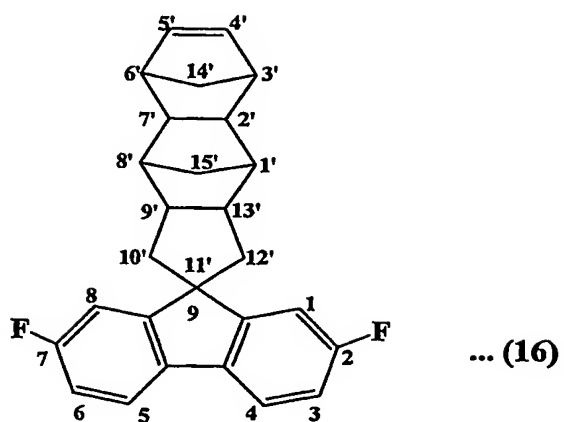


(14) スピロ[フルオレンー9, 8' -[10]メチルトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン]、

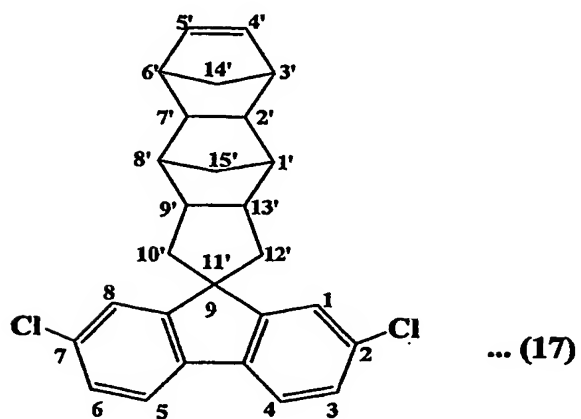
5 <m=1、n=0 で表わされるノルボルネン誘導体の例>



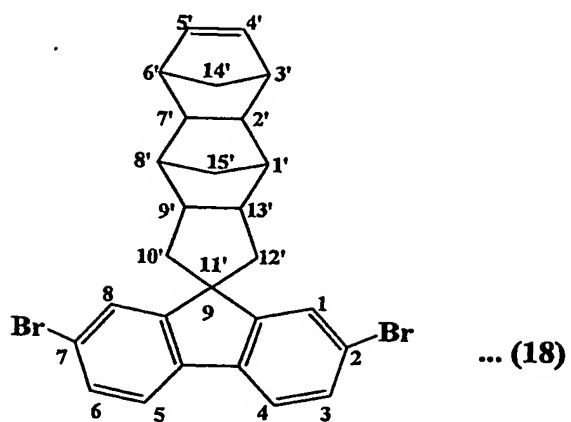
(15) スピロ[フルオレンー9, 11' -ペンタシクロ[6.5.1.13.6 .02.7.0.9.13][4]ペンタデセン]、



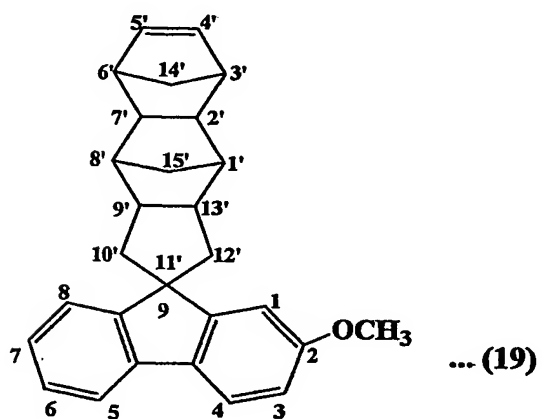
(16) スピロ[2,7-ジフルオロフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]  
[4]ペンタデセン]、



5 (17) スピロ[2,7-ジクロロフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>][4]  
ペンタデセン]、

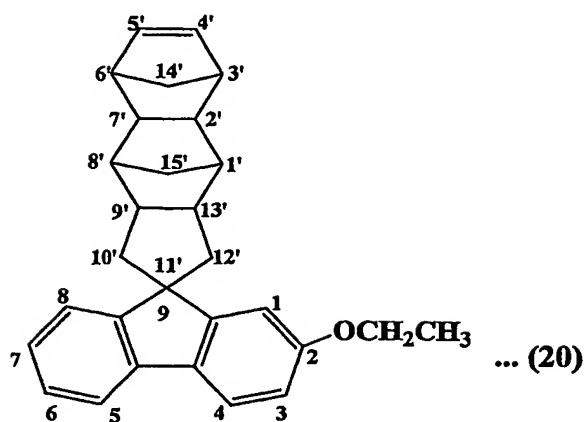


(18) スピロ[2,7-ジブロモフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>][4]ペンタデセン],

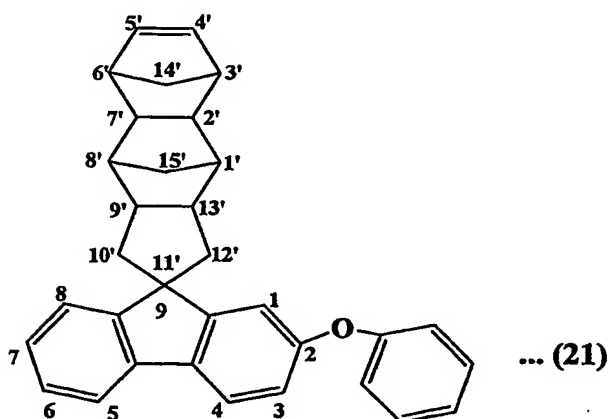


5 (19) スピロ[2-メトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>][4]ペンタデセン],

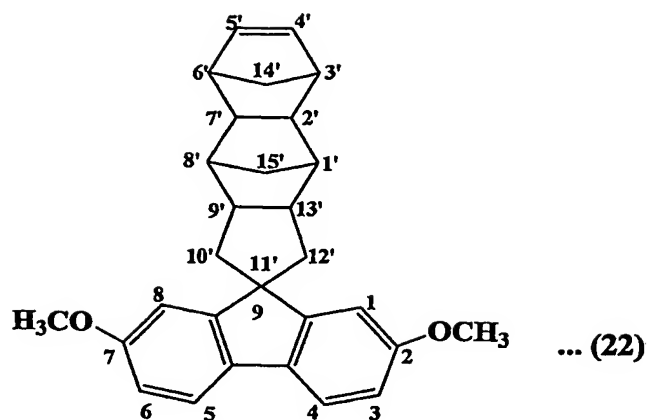




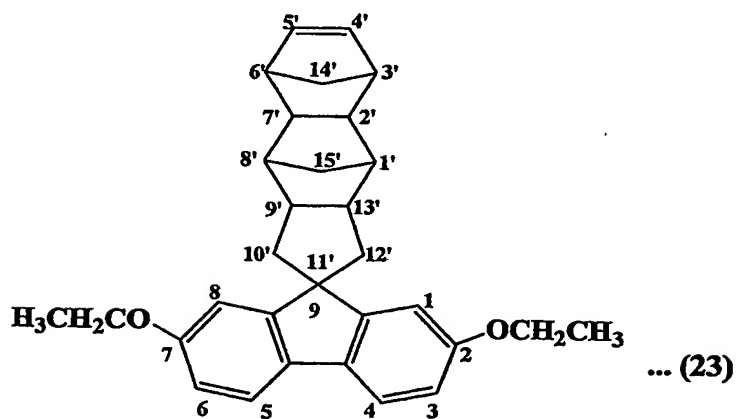
(20) スピロ[2-エトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>][4]ペンタデセン]、



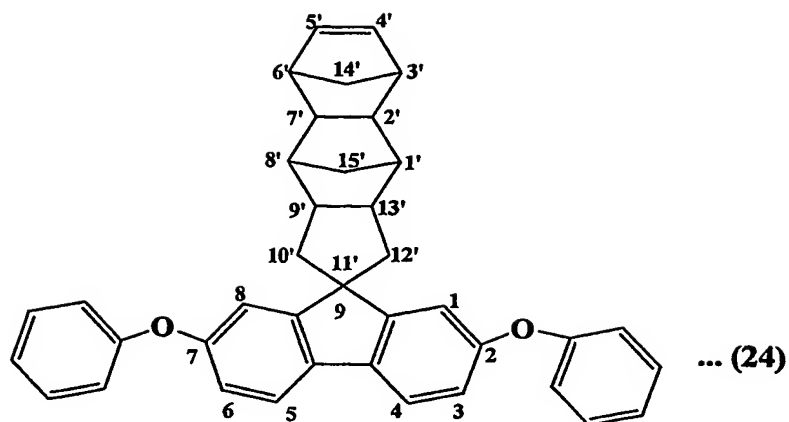
5 (21) スピロ[2-フェノキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>][4]ペンタデセン]、



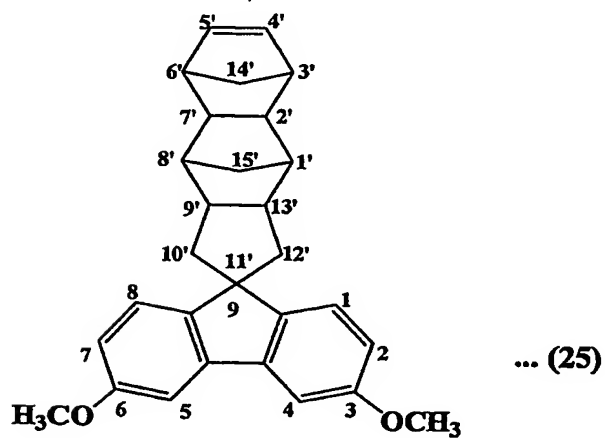
(22) スピロ[2,7-ジメトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>][4]ペンタデセン]、



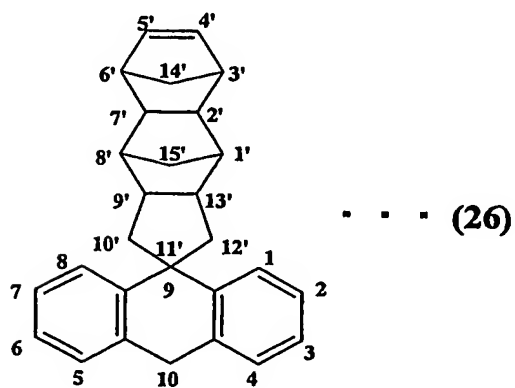
5 (23) スピロ[2,7-ジエトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>][4]ペンタデセン]、



(24) スピロ[2,7-ジフェノキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>]  
[4]ペンタデセン]、

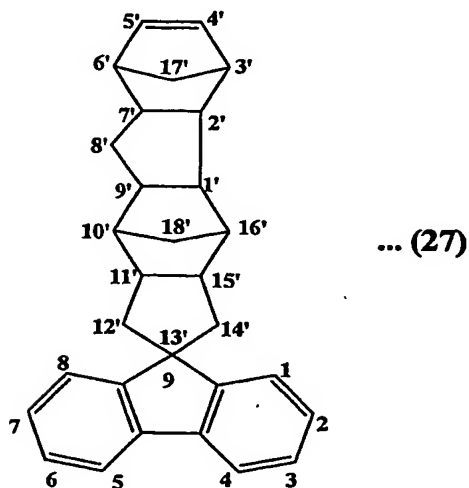


5 (25) スピロ[3,6-ジメトキシフルオレン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>9.13</sup>][4]  
ペンタデセン]、

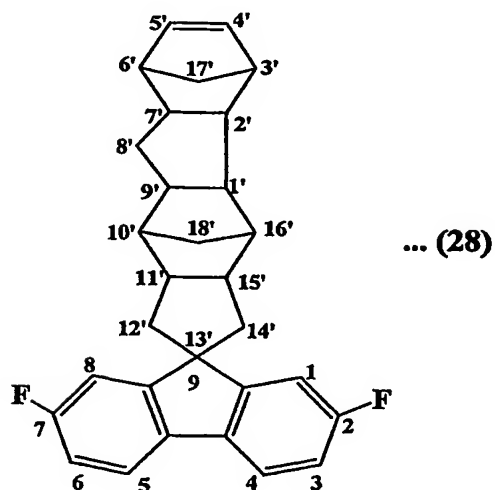


(26) スピロ[9,10-ジヒドロアントラセン-9, 11'-ペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>][4] ペンタデセン]。

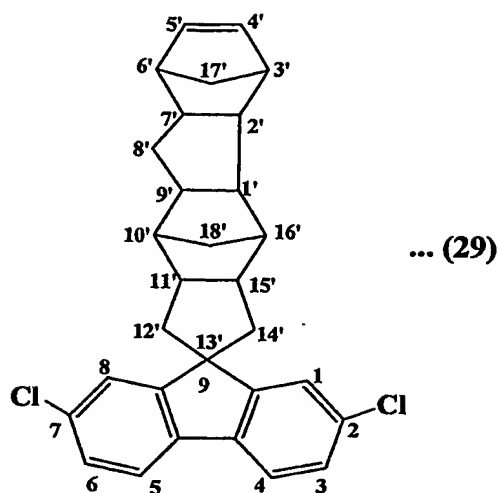
< m = 1、n = 1 で表わされるノルボルネン誘導体の例 >



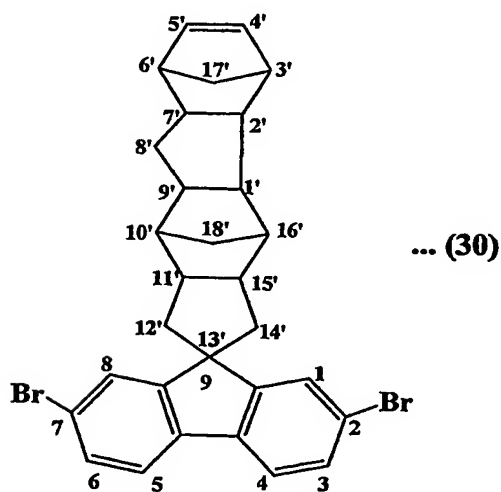
5 (27) スピロ[フルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,16</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,15</sup>][4] オクタデセン]、



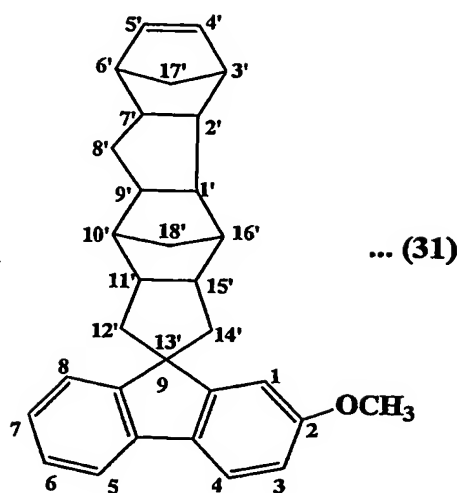
(28) スピロ[2,7-ジフルオロフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,16</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,15</sup>][4] オクタデセン]、



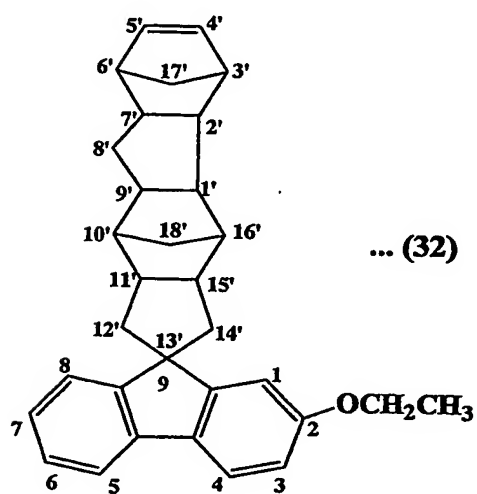
(29) スピロ [2,7 - ジクロロフルオレン - 9 , 13' - ヘキサシクロ  
[7.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.16</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.15</sup>] [4] オクタデセン] 、



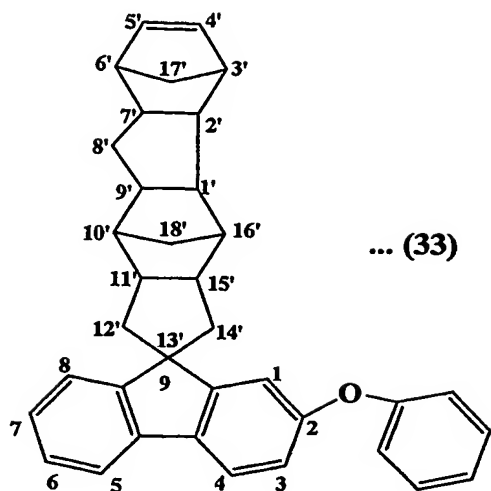
5 (30) スピロ [2,7 - ジブロモフルオレン - 9 , 13' - ヘキサシクロ  
[7.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.16</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.15</sup>] [4] オクタデセン] 、



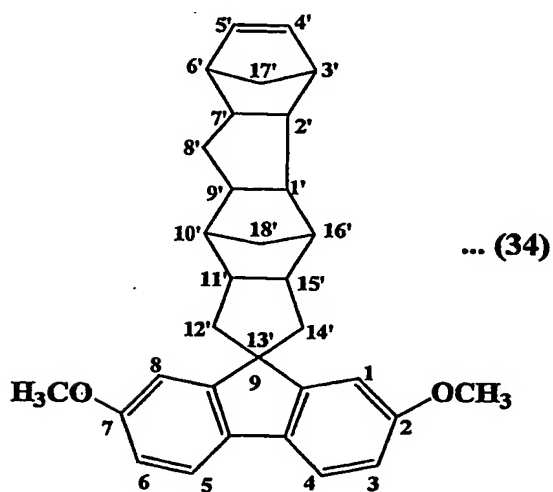
(31) スピロ[2-メトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,16</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,15</sup>]  
[4] オクタデセン]、



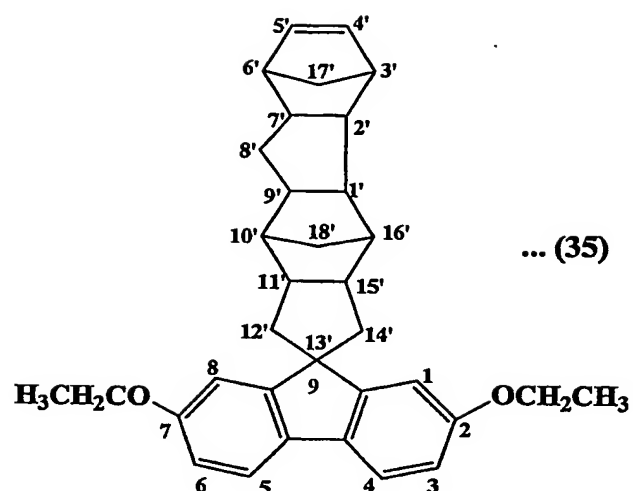
5 (32) スピロ[2-エトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ[7.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,16</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,15</sup>]  
[4] オクタデセン]、



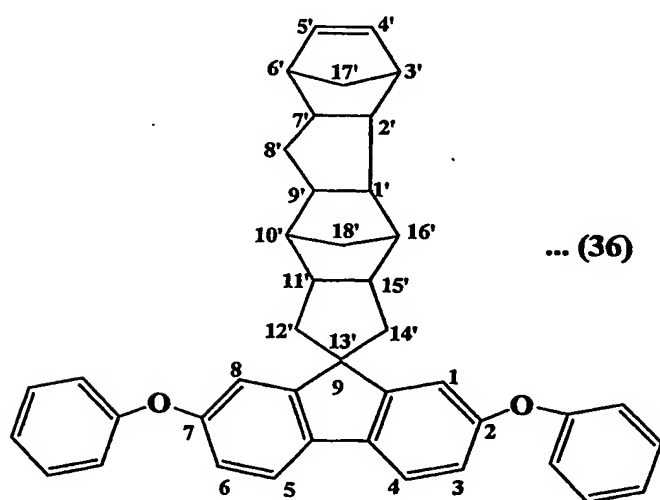
(33) スピロ [2-フェノキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ  
[7.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,16</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,15</sup>] [4] オクタデセン]、



5 (34) スピロ [2,7-ジメトキシフルオレン-9, 13'-ヘキサシクロ  
[7.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,16</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,15</sup>] [4] オクタデセン]、

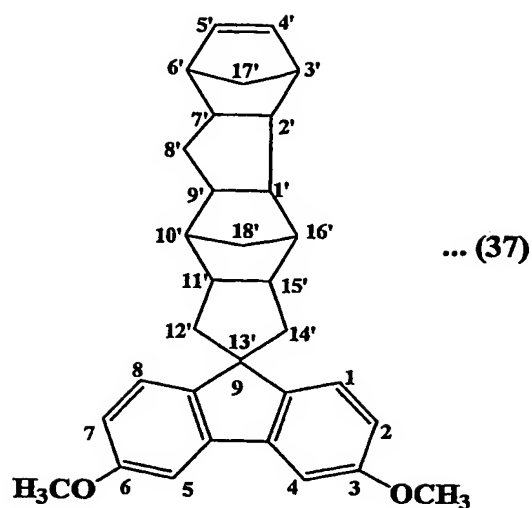


(35) スピロ [2,7 - ジエトキシフルオレン - 9 , 13' - ヘキサシクロ  
[7.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,16</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,15</sup>] [4] オクタデセン] 、

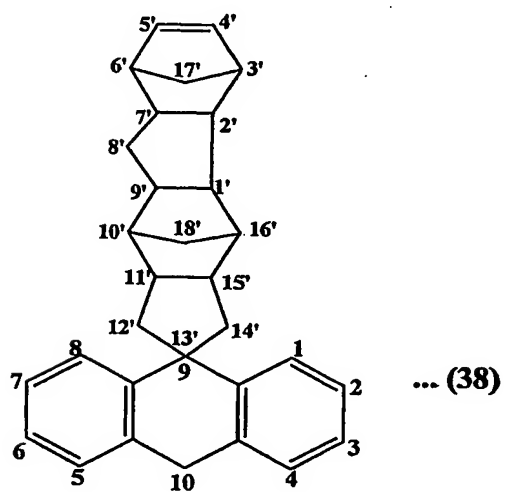


5 (36) スピロ [2,7 - ジフェノキシフルオレン - 9 , 13' - ヘキサシクロ  
[7.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,16</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,15</sup>] [4] オクタデセン] 、



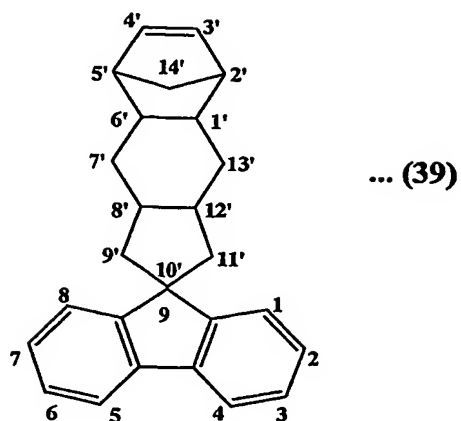


(37) スピロ [3,6 – ジメトキシフルオレン – 9 , 13' – ヘキサシクロ  
[7.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.16</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.15</sup>] [4] オクタデセン]、

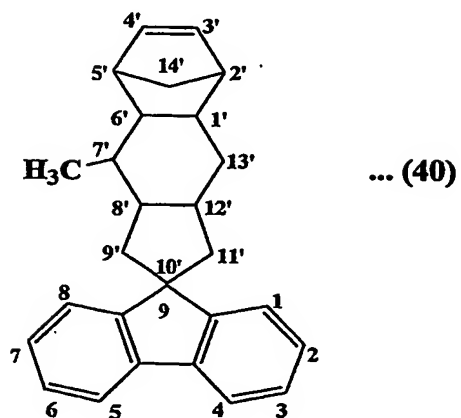


5 (38) スピロ [9,10 – ジヒドロアントラセン – 9 , 13' – ヘキサシクロ  
[7.7.0.1<sup>3.6</sup>.1<sup>10.16</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>11.15</sup>] [4] オクタデセン]。

<m = 0、n = 1 で表されるノルボルネン誘導体の例>

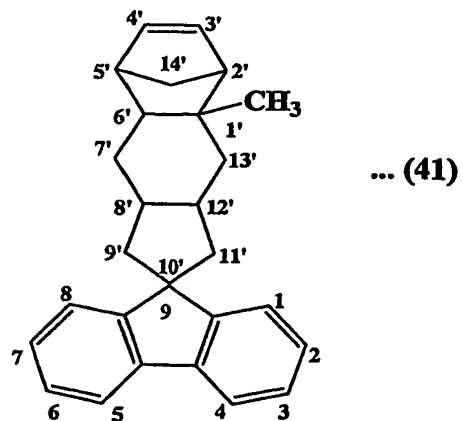


(39) スピロ[フルオレン-9, 10'-テトラシクロ[7.4.0.0<sup>8,12</sup>.1<sup>2,5</sup>] [3] テトラデセン]



(40) スピロ[フルオレン-9, 10'-[7]メチルテトラシクロ[7.4.0.0<sup>8,12</sup>.1<sup>2,5</sup>] [3] テトラデセン]

5



(41) スピロ[フルオレン-9, 10'-[1]メチルテトラシクロ[7.4.0.0<sup>8,12</sup>.1<sup>2,5</sup>] [3] テトラデセン]。

本発明のノルボルネン系誘導体のうち、前記一般式 (I m) において  $m=n=0$  であって、 $u=0$  であり、かつ、 $R^8$  のうち3つ以上および  $R^9$  のうち3つ以上が水素原子である化合物は、比較的容易に合成でき、しかも、該誘導体を用いて得られる重合体が耐熱性と強靱性を兼ね備える点で好ましい。

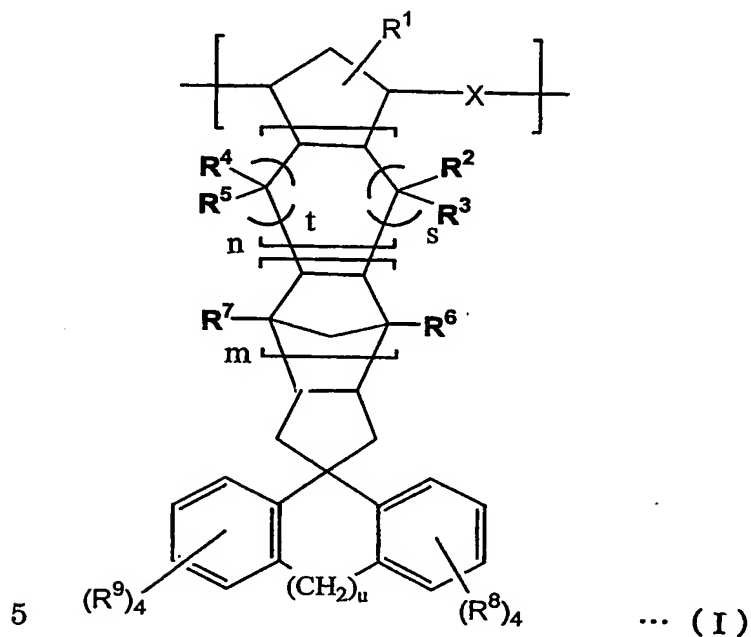
本発明のノルボルネン系誘導体は、開環重合、開環重合とそれに続く水素添加反応、付加重合、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等によって、所望の重合体とすることができる。また、本発明のノルボルネン系誘導体を、必要に応じて任意の共重合可能な化合物と共重合反応させて共重合体を得る事も可能である。

本発明のノルボルネン系誘導体から合成した重合体は、優れた透明性、耐熱性、低吸水性を示し、かつ用途に応じて任意に複屈折値の大きさやその波長分散性を制御できることから、光ディスク、光磁気ディスク、光学レンズ (F $\theta$  レンズ、ピックアップレンズ、レーザープリンター用レンズ、カメラ用レンズ等)、眼鏡レンズ、光学フィルム/シート (ディスプレイ用フィルム、位相差フィルム、偏光フィルム、偏光板保護フィルム、拡散フィルム、反射防止フィルム、液晶基板、EL基板、電子ペーパー用基板、タッチパネル基板、PDP前面板等)、透明導電性フィルム用基板、光ファイバー、導光板、光カード、光ミラー、IC、LSI、LED封止材などの成形材料として好適に応用することができる。

#### <ノルボルネン系開環 (共) 重合体>

本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体は、下記一般式 (I) で表される構造単位 (I) を必須の構造単位として含み、さらに必要に応じて下記一般式

(II) で表される構造単位 (II) を含んでいてもよい。なお、本発明において、  
 (共) 重合体とは、重合体または共重合体を表す。また、本発明において、ノ  
 ルボルネン系開環 (共) 重合体は、ノルボルネン系化合物を重合あるいは共重  
 合した (共) 重合体、および、これらを水素添加した化合物のいずれをも含む。

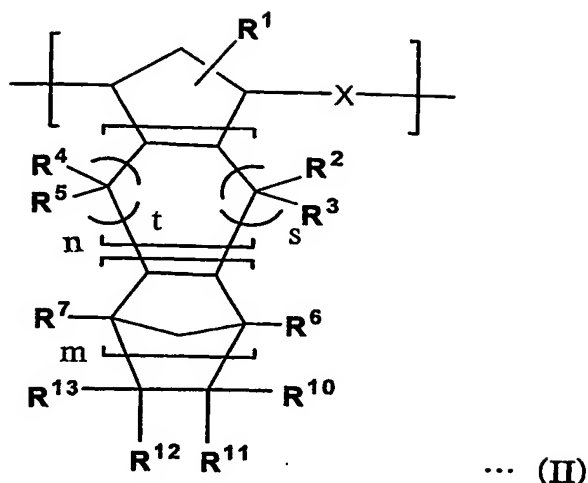


(式 (I) 中、 $m$  および  $n$  は、それぞれ独立に 0 ～ 2 の整数であり、

$X$  は、式： $-\text{CH}=\text{CH}-$  で表される基、または、式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  で表され  
 る基であり、

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  は、それぞれ独立に、水素原子；  
 10 ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連  
 結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素  
 基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

$s, t, u$  は、それぞれ独立に 0 ～ 3 の整数である。)



(式 (II) 中、X、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、m、n、s および t は、上記式 (I) と同様である。

- R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単環または多環の基を形成してもよく、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>、または、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよい。)
- 上記のように、前記一般式 (I) および (II) 中、R<sup>1</sup>～R<sup>13</sup>は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表す。
- ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

炭素原子数1～30の炭化水素基としては、たとえば、メチル基、エチル基、

プロピル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；エチリデン基、プロピリデン基等のアルキリデン基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の芳香族基等が挙げられる。これらの炭化水素基は置換されていてもよく、置換

5 基としてはたとえばフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、フェニルスルホニル基、シアノ基等が挙げられる。

また、上記の置換または非置換の炭化水素基は、直接環構造に結合していてもよいし、あるいは連結基 (linkage) を介して結合していてもよい。連結基としては、たとえば炭素原子数 1 ~ 10 の 2 価の炭化水素基 (たとえば、 $-(CH_2)_q$

10  $—$ 、 $q$  は 1 ~ 10 の整数で表わされるアルキレン基)；酸素原子、窒素原子、イオウ原子またはケイ素原子を含む連結基 (たとえば、カルボニル基 ( $-CO-$ )、カルボニルオキシ基 ( $-COO-$ )、スルホニル基 ( $-SO_2-$ )、スルホニルエステル基 ( $-SO_2-O-$ )、エーテル結合 ( $-O-$ )、チオエーテル結合 ( $-S-$ )、イミノ基 ( $-NH-$ )、アミド結合 ( $-NHCO-$ )、シロキサン結合 ( $-Si(R)_2O$

15  $-$  (ここで、 $R$  はメチル、エチル等のアルキル基))；あるいはこれらの 2 種以上が組み合わさって連なったものが挙げられる。

極性基としては、たとえば水酸基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基、カルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、アミド基、イミド基、トリオルガノシロキシ基、トリオルガノシリル

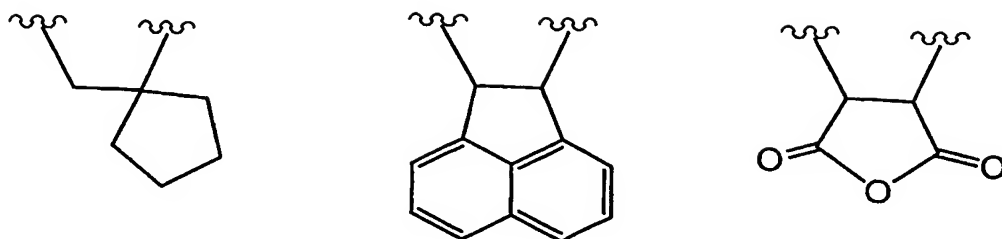
20 基、アミノ基、アシル基、アルコキシシリル基、スルホニル基、およびカルボキシル基などが挙げられる。さらに具体的には、上記アルコキシ基としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられ；カルボニルオキシ基としては、たとえばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、及びベンゾイルオキシ基等のアリールカルボニルオキシ基が挙げられ；ア

ルコキシカルボニル基としては、たとえばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられ；アリーロキシカルボニル基としては、たとえばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、フルオレニルオキシカルボニル基、ビフェニルオキシカルボニル基等が挙げられ；トリオルガノシロキシ基としてはたとえばトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基等が挙げられ；トリオルガノシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられ；アミノ基としては第1級アミノ基等が挙げられ、アルコキシシリル基としてはたとえばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等が挙げられる。

10     なお、式 (I) 中の4個の $R^8$ および $R^9$ は、それぞれ独立した原子もしくは基であり、 $R^8$ のうち3つ以上および $R^9$ のうち3つ以上が水素原子であることが好ましい。

また、式 (II) 中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は、上記のように互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単環または多環の基を形成してもよく、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、  
15     または、 $R^{12}$ と $R^{13}$ は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよい。ただし、前記一般式 (II) で表される構造単位 (II) は、前記一般式 (I) で表される構造単位 (I) を含まない。

式 (II) 中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ が、互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単環または多環の基を形成する場合、形成される単環または多環は、芳香環でもよいし、非芳香環でもよい。式 (II) 中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ が、  
20     互いに結合して環構造を形成した場合の例を以下に部分的に示す。



本発明のノルボルネン系開環（共）重合体を構成する構造単位（I）としては、たとえば、後述する単量体（Im）（前述した一般式（Im）で表されるノルボルネン系誘導体）から誘導される構造単位が挙げられる。また、必要に応じて有する構造単位（II）としては、具体的には、たとえば、後述する単量体（II<sub>m</sub>）から誘導される構造単位が挙げられる。

本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、上記一般式（I）で表される構造単位（I）を、全構造単位中、通常2モル%以上、好ましくは5モル%以上含有するのが望ましい。

また、本発明のノルボルネン系開環共重合体が、上記一般式（I）で表される構造単位（I）と、上記一般式（II）で表される構造単位（II）とを有する場合には、構造単位（II）の割合は全構造単位中98モル%以下であることが好ましい。また、本発明のノルボルネン系開環（共）重合体において、構造単位（I）と構造単位（II）との比は、構造単位（I）／構造単位（II）のモル比で、通常100／0～2／98、好ましくは100／0～5／95、より好ましくは100／0～10／90である。

なお、本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、構造単位（I）および構造単位（II）のほかに、さらに別の構造単位を有していてもよい。このような本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、構造単位（I）と構造単位（II）とを、その合計で、全構造単位中、好ましくは10モル%以上、より好ましくは15モル%以上有するのが望ましい。



本発明のノルボルネン系開環（共）重合体が有していてもよい構造単位（I）および構造単位（II）以外の構造単位としては、構造単位（I）を誘導する単量体（Im）（前述したノルボルネン系誘導体（Im））および構造単位（II）を誘導する後述する単量体（II<sub>m</sub>）とともに共重合可能な単量体から誘導される構造単位が挙げられる。具体的には、たとえば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン等の環状オレフィン；1,4-シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロドデカトリエン等の非共役環状ポリエン；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソプレン、スチレンーブタジエン、エチレンー非共役ジエン重合体、ノルボルネン系単量体の開環（共）重合体の未水添物などの二重結合を有する低重合物；などから誘導される構造単位が挙げられる。

本発明では、ノルボルネン系開環（共）重合体中、構造単位（I）および構造単位（II）におけるXの合計の90モル%以上、好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは97モル%以上が、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基であることが好ましい。すなわち、本発明のノルボルネン系開環（共）重合体が、十分に水素添加され、主鎖中の二重結合が少ない（共）重合体であることが好ましい。本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、一般式中のXが $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基である割合が高いほど、すなわち水素添加割合が高いほど、安定な（共）重合体となり、熱による着色や劣化が抑制されるため好ましい。

20 本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、構造単位（I）が、前記一般式（I）において、 $m=0$ 、 $n=0$ 、 $u=0$ であることが好ましい。このような構造単位（I）を有するノルボルネン系開環（共）重合体は、耐熱性と強靱性とを兼ね備え、しかも、該構造単位を導く単量体が比較的容易に合成できるため好ましい。

このような本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、その用途にもよるが、ウッペローデ型粘度計で測定される対数粘度（ $\eta_{inh}$ ）が、通常0.2～5.0、好ましくは0.3～4.0、さらに好ましくは0.35～3.0であることが望ましい。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、テ

5    トラヒドロフラン溶媒、ポリスチレン換算）による分子量測定において、数平均分子量（ $M_n$ ）が、通常1000～50万、好ましくは2000～30万、さらに好ましくは5000～30万であり、重量平均分子量（ $M_w$ ）が、通常5000～200万、好ましくは1万～100万、さらに好ましくは1万～50万である。対数粘度（ $\eta_{inh}$ ）が0.2未満、数平均分子量（ $M_n$ ）が100

10   0未満、あるいは重量平均分子量（ $M_w$ ）が500.0未満であると、ノルボルネン系開環（共）重合体から得られる成形物の強度が著しく低下する場合があるため好ましくない。一方、対数粘度（ $\eta_{inh}$ ）が5.0以上、数平均分子量（ $M_n$ ）が50万以上あるいは重量平均分子量（ $M_w$ ）が200万以上であると、ノルボルネン系開環（共）重合体またはその水素添加物の熔融粘度あるいは溶

15   液粘度が高くなりすぎて、所望の成形品を得ることが困難になる場合があるため好ましくない。

本発明のノルボルネン系開環（共）重合体およびそれから得られる成形体は、優れた透明性、耐熱性および低吸水性を有し、かつ、特異な複屈折の波長依存性を有する。このため本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、ノルボル

20   ネン系開環（共）重合体の構造単位の組成、および構造単位の有する置換基などを選択することにより、所望の位相差（複屈折）の大きさ、波長依存性などを有する成形体の原料として用いることができる。

本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、適宜所望の形状に成形して用いることができ、特に、光学部品や電気電子材料などの分野で用いられる成形

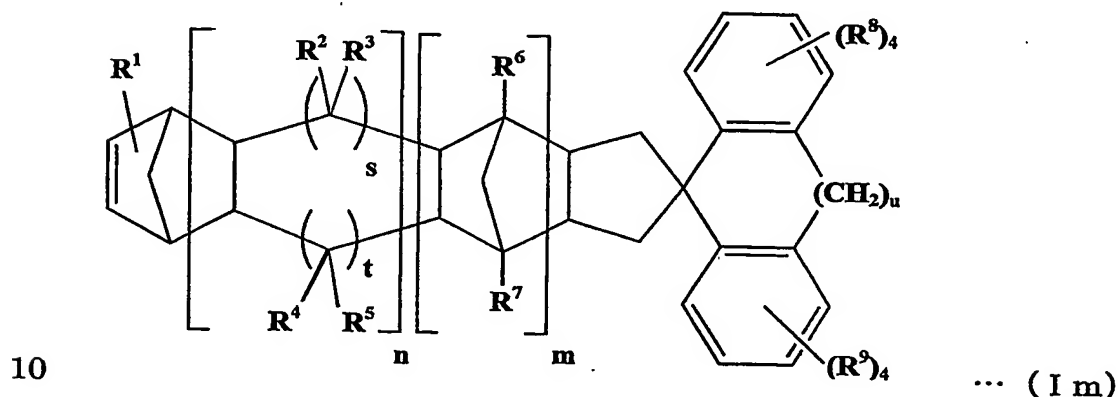
品の用途に好適に用いることができる。具体的には、たとえば、光ディスク、光磁気ディスク、光学レンズ（F $\theta$ レンズ、ピックアップレンズ、レーザープリンター用レンズ、カメラ用レンズ等）、眼鏡レンズ、光学フィルム（ディスプレイ用フィルム、位相差フィルム、偏光フィルム、透明導電フィルム、波長板、  
5 反射防止フィルム、光ピックアップフィルム等）、光学シート、光ファイバー、導光板、光拡散板、光カード、光ミラー、IC・LSI・LED封止材などの用途があげられる。

本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、所望により、各種添加剤を添加して使用することができる。添加剤としては、たとえば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2-メチレンビス（4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオレート、4, 4-チオビス（6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール）、1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、オクタデシル-  
10 3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオレートなどのフェノール系、ヒドロキノン系酸化防止剤、または例えばトリス（4-メトキシ-3, 5-ジフェニル）フォスファイト、トリス（ノニルフェニル）フォスファイト、トリス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスファイトなどのリン系酸化防止剤を挙げることができ、これらの酸化防止剤の1種または2  
15 種以上を添加することにより、本発明のノルボルネン系開環（共）重合体の酸化安定性を向上することができる。また、たとえば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2, -メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-[(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]]などの紫外線吸収剤を挙げること  
20

もでき、これらを添加することによって、本発明のノルボルネン系開環（共）重合体の耐光性を向上することができる。また、加工性を向上させる目的で滑剤などの添加剤を添加することもできる。

<ノルボルネン系開環（共）重合体の製造方法>

- 5 本発明のノルボルネン系開環（共）重合体の製造方法では、下記一般式（I m）で表されるノルボルネン系単量体（I m）を単独で、または、必要に応じて下記一般式（II m）で表されるノルボルネン系単量体（II m）とともに、開環（共）重合する。このような本発明の製造方法では、上述した本発明のノルボルネン系開環（共）重合体を製造することができる。

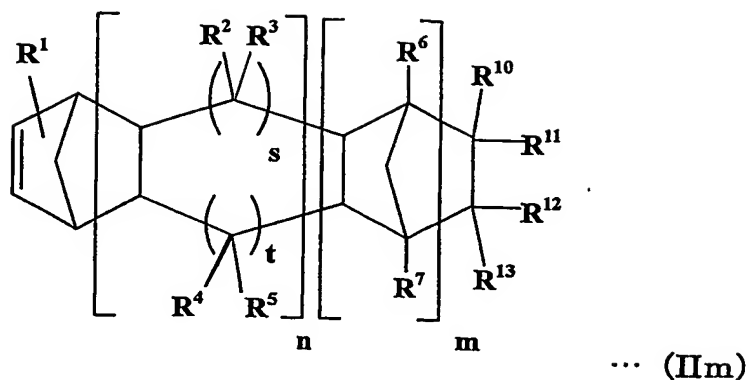


（式（I m）中、mおよびnは、それぞれ独立に0～2の整数であり、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素

- 15 基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

s、t、uは、それぞれ独立に0～3の整数である。）



(式 (IIm) 中、mおよびnは、それぞれ独立に0～2の整数であり、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単環または多環の基を形成してもよく、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>、または、R<sup>12</sup>とR<sup>13</sup>は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよく、

sおよびtは、それぞれ独立に0～3の整数である。)

なお、ノルボルネン系単量体 (Im) における、m、n、X、R<sup>1</sup>～R<sup>9</sup>、s、tおよびuは、それぞれ上述の構造単位 (I) におけるそれらと同様であって、該ノルボルネン系単量体 (Im) は、前述した本発明のノルボルネン系誘導体と同様である。また、ノルボルネン系単量体 (IIm) における、m、n、X、R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>～R<sup>13</sup>、sおよびtは、それぞれ上述の構造単位 (II) におけるそれらと同様である。

上記のノルボルネン系単量体 (I m) における立体異性体の組成としては、特に限定されるものではなく、所望の特性に応じて適宜選択すれば良い。また、ノルボルネン系単量体 (I m) は「負の複屈折性」を (共) 重合体に与えるので、「正の複屈折性」を (共) 重合体に与えるノルボルネン系単量体 (II m) と適宜共重合させる事により、複屈折が実質的に発生しない (共) 重合体を得ることもできる。なお、ここでいう複屈折性の正・負とは、フィルムを一軸延伸した際に発生する屈折率変化から求められ、延伸方向の屈折率が延伸方向に対して垂直方向の屈折率より大きくなる性質を「正の複屈折性」、逆に延伸方向の屈折率が小さくなる性質を「負の複屈折性」と定義する。

10      また、芳香環上の置換基に関しては、大きな分極を有する官能基（例えばエステル基、アルコキシ基等）を導入すると、複屈折の波長依存性を大きくすることができる。

上記ノルボルネン系単量体 (I m) としては、前述した、式 (I m) で表される本発明のノルボルネン系誘導体が挙げられる。

15      本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体の製造方法では、これらのノルボルネン系単量体 (I m) を1種単独で用いてもよく、また、2種以上組み合わせて用いてもよい。

本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体の製造方法では、このようなノルボルネン系単量体 (I m) のうち、前記一般式 (I m) において  $m=0$ 、 $n=0$ 、 $u=0$  である単量体を用いるのが好ましい。このような単量体は比較的容易に合成でき、単量体の入手が容易であるとともに、得られる開環 (共) 重合体およびその水素添加物が、耐熱性と強靱性を兼ね備えるため好ましい。

また、本発明の製造方法で必要に応じて上記ノルボルネン系単量体 (I m) と共重合することのできる、上記一般式 (II m) で表されるノルボルネン系単

量体 (IIm) としては、より具体的には、たとえば以下の化合物を例示することができる。

- ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
トリシクロ [4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>] -3-デセン、  
5    トリシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>] -3-ウンデセン、  
テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
ペンタシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,13</sup>] -4-ペンタデセン、  
ペンタシクロ [7. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>9,12</sup>. 0<sup>8,13</sup>] -3-ペンタデセン、  
5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
10    5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-  
エン、  
5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
15    8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ド  
デセン、  
8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ド  
デセン、  
8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -  
20    3-ドデセン、  
8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -  
3-ドデセン、  
8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3  
-ドデセン、

8-フェノキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3-  
ドデセン、

8-(1-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]  
- 3-ドデセン、

5 8-(2-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]  
- 3-ドデセン、

8-(4-フェニルフェノキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、

10 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、

8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、

8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、

15 8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、

8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、

20 8-メチル-8-フェノキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、

8-メチル-8-(1-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、

8-メチル-8-(2-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、



- 8-メチル-8-(4-フェニルフェノキシ)カルボニルテトラシクロ [4.  
4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
ペンタシクロ [8. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>9,12</sup>. 0<sup>8,13</sup>] -3-ヘキサデセン、  
ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,17</sup>. 1<sup>12,15</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>11,16</sup>] -4-エ  
5 イコセン、  
ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>4,7</sup>. 1<sup>11,18</sup>. 1<sup>13,16</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>] -5-ヘ  
ンエイコセン、  
5-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
10 5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5-フェニル-5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
5-n-ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5-n-ヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
15 5-シクロヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5-(2-シクロヘキセニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5-n-オクチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5-n-デシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5-イソプロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
20 5-(1-ナフチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5-(2-ナフチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
5-(2-ナフチル)-5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エ  
ン、  
5-(4-ビフェニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

- 5- (4-ビフェニル) -5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-アミノメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-トリメトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5 5-トリエトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-トリ n-プロポキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-トリ n-ブトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-クロロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-ヒドロキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 10 5-シクロヘセニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-フルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5, 5-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 15 5, 6-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5, 5-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 20 5-メチル-5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5, 5, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 5, 5, 6, 6-テトラフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
- 8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-フルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、

5      8, 8-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン

などを挙げるができる。これらのノルボルネン系単量体 (II<sub>m</sub>) は、ノルボルネン系単量体 (I<sub>m</sub>) と組み合わせて、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

- 10      これらのノルボルネン系単量体 (II<sub>m</sub>) のうちでは、得られる共重合体の耐熱性、溶解性および他素材との密着性・接着性等のバランスから、上記一般式 (II<sub>m</sub>) の R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup> のうち少なくとも1つが、 $-(CH_2)_pCOOR^{14}$  で表されるカルボン酸エステル基（ここで、R<sup>14</sup> は炭素数1～20の炭化水素基、p は0～10の整数である。）であるノルボルネン系単量体が好ましく、さらに、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセンが、その製造方法が容易な点で好ましい。なお、前記R<sup>14</sup>で表される炭素原子数1～20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基があげられ、好ましくは、メチル基、エチル基、フェニル基であり、特に好ましくは、メチル基である。p は0～10の整数であり、特に好ましくは0である。

本発明において、ノルボルネン系単量体 (I<sub>m</sub>) とノルボルネン系単量体 (II<sub>m</sub>) との使用割合は、モル比で、通常100/0～2/98、好ましくは100/0～5/95、さらに好ましくは、100/0～10/90である。

ノルボルネン系単量体 (I m) の使用割合が 2 / 9 8 よりも小さい場合、本発明の効果である、複屈折の特異な波長依存性(長波長になるに従い複屈折が大きくなる)や低複屈折性が得られない場合がある。

本発明では、本発明の効果を損なわない範囲において、ノルボルネン系単量体 (I m) およびノルボルネン系単量体 (II m) 以外の共重合可能な単量体も使用することができるが、この場合にも、ノルボルネン系単量体 (I m) の使用量は、上記本発明の効果をj得るために、全単量体に対して 2 モル%以上使用することが好ましい。ノルボルネン系単量体 (I m) およびノルボルネン系単量体 (II m) 以外の共重合可能な単量体としては、たとえば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン等の環状オレフィンや 1, 4-シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロドデカトリエン等の非共役環状ポリエンが挙げられる。また、本発明においては、ノルボルネン系単量体 (I m) などの開環重合を、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン、エチレン-非共役ジエン重合体、ノルボルネン系単量体の開環 (共) 重合の未水添物などの存在下で行ってもよい。

以下、本発明のノルボルネン系開環 (共) 重合体の製造方法における重合条件をさらに説明する。

・開環重合触媒

本発明に用いられる開環重合用の触媒としては、Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization(K.J.IVIN,J.C.MOL, Academic Press 1997)に記載されている触媒が好ましく用いられる。

このような触媒としては、たとえば、(a) W、Mo、Re および V、Ti の化合物から選ばれた少なくとも 1 種と、(b) Li、Na、K、Mg、Ca、Zn、Cd、Hg、B、Al、Si、Sn、Pb などの化合物であって、少なくとも

1つの当該元素－炭素結合あるいは当該元素－水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなるメタセシス重合触媒が挙げられる。この触媒は、触媒の活性を高めるために、後述の添加剤(c)が添加されたものであってもよい。また、その他の触媒として(d)助触媒を用いない周期表第

5 4族～8族遷移金属-カルベン錯体やメタラシクロブテン錯体などからなるメタセシス触媒が挙げられる。

上記(a)成分として適当なW、Mo、ReおよびV、Tiの化合物の代表例としては、 $WCl_6$ 、 $MoCl_5$ 、 $ReOCl_3$ 、 $VOCl_3$ 、 $TiCl_4$ など特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げるができる。

10 上記(b)成分としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}$ 、 $(C_2H_5)AlCl_2$ 、メチルアルモキサン、 $LiH$ など特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げることができる。

添加剤である(c)成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、さらに特開平1-2

15 40517号公報に示される化合物を使用することができる。

上記触媒(d)の代表例としては、 $W(=N-2,6-C_6H_3iPr_2)(=CHtBu)(OtBu)_2$ 、 $Mo(=N-2,6-C_6H_3iPr_2)(=CHtBu)(OtBu)_2$ 、 $Ru(=CHCH=CPh_2)(PPh_3)_2Cl_2$ 、 $Ru(=CHPh)(PC_6H_{11})_2Cl_2$ などが挙げられる。

メタセシス触媒の使用量としては、上記(a)成分と、特定単量体(ノルボルネン系単量体(I<sub>m</sub>)と(II<sub>m</sub>)との合計)とのモル比で「(a)成分：特定

20 単量体」が、通常1:500～1:500000となる範囲、好ましくは1:1000～1:100000となる範囲であるのが望ましい。(a)成分と(b)成分との割合は、金属原子比で「(a):(b)」が1:1～1:50、好ましくは1:2～1:30の範囲であるのが望ましい。また、(a)成分と(c)成分

との割合は、モル比で「(c) : (a)」が0.005 : 1 ~ 15 : 1、好ましくは0.05 : 1 ~ 7 : 1の範囲であるのが望ましい。また、触媒(d)の使用量は、(d)成分と特定単量体(ノルボルネン系単量体(I m)と(II m)との合計)とのモル比で「(d)成分 : 特定単量体」が、通常1 : 50 ~ 1 : 500  
5 00となる範囲、好ましくは1 : 100 ~ 1 : 10000となる範囲であるのが望ましい。

#### ・ 分子量調節剤

開環重合体の分子量の調節は重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系に共存させる  
10 ことにより調節することが好ましい。ここに、好適な分子量調節剤としては、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの $\alpha$ -オレフィン類およびスチレンを挙げることができ、これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。これらの分子量調節剤は、単独であるいは2種以上を混  
15 合して用いることができる。分子量調節剤の使用量としては、開環(共)重合反応に供される特定単量体(ノルボルネン系単量体(I m)と(II m)との合計)1モルに対して0.001 ~ 0.6モル、好ましくは0.02 ~ 0.5モルであるのが望ましい。

#### ・ 開環重合反应用溶媒

20 開環重合反応において用いられる溶媒、すなわち、ノルボルネン系単量体、メタセシス触媒および分子量調節剤を溶解する溶媒としては、たとえば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ク

メンなどの芳香族炭化水素；クロロブタン、ブロムヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化アルカン；アリールなどの化合物；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i s o-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメ  
5 トキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類を挙げることができ、これらは単独であるいは混合して用いることができる。本発明では、これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。

溶媒の使用量としては、「溶媒：特定単量体（重量比）」が、通常1：1～1  
10 0：1となる量とされ、好ましくは1：1～5：1となる量であるのが望ましい。

#### ・水素添加

本発明では、上記の開環重合のみにより本発明のノルボルネン系開環（共）重合体を製造してもよいが、開環重合で得た開環（共）重合体をさらに水素添  
15 加することが好ましい。開環重合のみでは、得られる本発明のノルボルネン系開環（共）重合体は、上述の一般式（I）で表される構造単位（I）および一般式（II）で表される構造単位（II）中のXが、いずれも、式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表されるオレフィン性不飽和基の状態である。係る本発明の開環（共）重合体は、そのまま使用することもできるが、耐熱安定性の観点から、上記のオレフ  
20 イン性不飽和基が水素添加されて前記Xが $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ で表される基に転換された水素添加物であることが好ましい。ただし、本発明でいう水素添加物とは、上記のオレフィン性不飽和基が水素添加されたものであり、ノルボルネン系単量体に基づく側鎖の芳香環は実質的に水素添加されていないものである。

なお、水素添加する割合としては、上記構造単位（I）および構造単位（II）

におけるXの合計の90モル%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは97%以上であるのが望ましい。水素添加する割合が高いほど、熱による着色や劣化が抑制することができるため好ましい。

- 本発明の製造方法では、水素添加反応は、ノルボルネン系単量体 (Im) および必要に応じて用いられるノルボルネン系単量体 (IIIm) などの単量体に基づく側鎖の芳香環が実質的に水素添加されない条件で行われる必要がある。このため通常は、開環重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガスを0～200℃、好ましくは20～180℃で作用させることによって行うのが望ましい。
- 10 水素添加触媒としては、通常のアレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、公知の不均一系触媒および均一系触媒をいずれも用いることができる。不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス (トリフェニルホスフィン) ロジウム、ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は粉末でも粒状でもよい。
- 15 20

これらの水素添加触媒は、ノルボルネン系単量体 (Im) もしくは他の単量体に基づく側鎖の芳香環が実質的に水素添加されないようにするために、その



添加量を調整する必要があるが、通常は、「開環重合体：水素添加触媒（重量比）」が、 $1 : 1 \times 10^{-6} \sim 1 : 2$ となる割合で使用するのが望ましい。

本発明の製造方法では、本発明の開環（共）重合体またはその水素添加物の  
ウッベローデ型粘度計で測定される対数粘度（ $\eta_{inh}$ ）を、通常0.2～5.0、  
5 好ましくは0.3～4.0、さらに好ましくは0.35～3.0とするのが望  
ましい。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、テトラヒ  
ドロフラン溶媒、ポリスチレン換算）による分子量の測定による、数平均分子  
量（ $M_n$ ）を、通常1000～50万、好ましくは2000～30万、さらに  
好ましくは5000～30万とし、重量平均分子量（ $M_w$ ）を、通常5000  
10 ～200万、好ましくは1万～100万、さらに好ましくは1万～50万とす  
るのが望ましい。ここで、 $\eta_{inh}$ が0.2未満、 $M_n$ が1000未満あるいは $M_w$   
が5000未満であると、得られた開環（共）重合体を用いた成形物の強度  
が著しく低下する場合がある。一方、 $\eta_{inh}$ が5.0以上、 $M_n$ が50万以上あ  
るいは $M_w$ が200万以上であると、開環重合体またはその水素添加物の熔融  
15 粘度あるいは溶液粘度が高くなりすぎて、得られた開環（共）重合体から所望  
の成形品を得ることが困難になる場合がある。

このような本発明のノルボルネン系開環（共）重合体の製造方法で得られた、  
開環（共）重合体もしくはその水素添加物は、上述した本発明のノルボルネン  
系開環（共）重合体であり、優れた透明性、耐熱性および低吸水性を有し、か  
20 つ、特異な複屈折の波長依存性を有する。

本発明の製造方法により得られた開環（共）重合体もしくはその水素添加物  
は、必要に応じて上述した酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤などの各種添加剤  
を添加して用いてもよく、適宜成形して、光学部品や電気電子材料などの分野  
の用途に特に好適に用いることができる。このような用途の具体的な例として

は、光ディスク、光磁気ディスク、光学レンズ（F $\theta$ レンズ、ピックアップレンズ、レーザプリンター用レンズ、カメラ用レンズ等）眼鏡レンズ、光学フィルム（ディスプレイ用フィルム、位相差フィルム、偏光フィルム、透明導電フィルム、波長板、反射防止フィルム、光ピックアップフィルム等）、光学シート、光ファイバー、導光板、光拡散板、光カード、光ミラー、IC・LSI・LED封止材などが挙げられる。

本発明によれば、組成を適切に調整することによって、優れた透明性、耐熱性、低吸水性を示し、かつ、複屈折性や波長分散性を自在にコントロールした環状オレフィン系重合体を製造するための前駆体モノマーとして有用な、新規なノルボルネン系誘導体を提供することができる。

本発明のノルボルネン誘導体は、スピロ結合で芳香族基をシクロ環と垂直方向に固定している為、本発明のノルボルネン誘導体を用いて得られる重合体では、その含有量を適切に調整することで複屈折性、波長分散性を自在に制御することが可能である。このような本発明のノルボルネン誘導体は、光学樹脂前駆体モノマーとして非常に有用であり、これを用いて得られる重合体は、光ディスク、光磁気ディスク、光学レンズ（F $\theta$ レンズ、ピックアップレンズ、レーザプリンター用レンズ、カメラレンズ等）、眼鏡レンズ、光学フィルム/シート（ディスプレイ用フィルム、位相差フィルム、偏光フィルム、偏光板保護フィルム、拡散フィルム、反射防止フィルム、液晶基板、EL基板、電子ペーパー用基板、タッチパネル基板、PDP前面板等）、透明導電性フィルム用基板、光ファイバー、導光板、光カード、光ミラー、IC、LSI、LED封止材等、非常に高精度の光学設計が必要とされている光学材料への応用が可能である。

また、本発明によれば、透明性および耐熱性に優れ、有機溶媒への高い溶解性を示し、特異な複屈折性および波長依存性を有するノルボルネン系開環（共）

- 重合体、およびその製造方法を提供することができる。また、本発明では、ノルボルネン系開環（共）重合体の構造単位の組成、および構造単位の有する置換基などを適切に調整することにより、透明性および耐熱性に優れ、有機溶媒への高い溶解性を示し、かつ、自在にコントロールした所望の複屈折性や波長依存性を有するノルボルネン系開環（共）重合体およびその製造方法を提供することができる。

本発明に係るノルボルネン系開環（共）重合体は、適宜所望の形状に成形して用いることができ、光学部品や電気電子材料などの成形品の用途に好適に用いることができる。

10

#### 実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下特段の断りがない限り、「%」および「部」は重量基準である。

- 15 以下の実施例、比較例において、各種測定および評価は以下のように行った。

・ ガラス転移温度：T<sub>g</sub>

セイコーインスツルメンツ社製示差走査熱量計を用いて、昇温速度を毎分20℃、窒素気流下で測定を行った。

・ 分子量および分子量分布

- 20 東ソー株式会社製 HLC-8020 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用い、テトラヒドロフラン（THF）溶媒を用い、ポリスチレン換算の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）、分子量分布（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）を求めた。なお、M<sub>n</sub>は数平均分子量を表す。

・ 位相差、複屈折評価

レターデーション測定器 (KOBRA21DH:王子計測社製) を用いて、下記式により定義されるレターデーション ( $R_e$ ) を測定した。

$$R_e = (n_x - n_y) \times d$$

$n_x$  : 延伸方向の屈折率

5  $n_y$  : 延伸方向に対して垂直方向の屈折率

$d$  : フィルムの厚み (nm)

サンプルとなる延伸フィルムとしては、ガラス板上に樹脂のトルエンないし塩化メチレン溶液をキャストし、乾燥して、厚さ  $100\ \mu\text{m}$ 、残留溶媒  $0.2\%$  以下のフィルムを製造し、得られたキャストフィルムを、樹脂の  $T_g + 10^\circ\text{C}$  の温度にて  $1.3$  倍に  $1$  軸延伸したものをを用いた。

#### 実施例 1

<スピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン](exo 体)の合成>

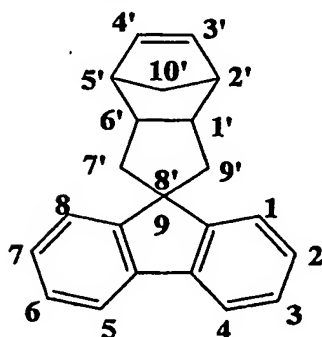
滴下ロートを取り付けた  $1000\text{ml}$  フラスコに、5-ノルボルネン-2exo-3exo-ジメタノールを  $30.96\text{ g}$  ( $0.2008\text{mol}$ ) はかり取り、系内を窒素置換した。

15 次いで、これにピリジン  $250\text{ml}$  ( $3.0973\text{mol}$ ) を加え、スターラーにてよく攪拌して溶解させた。次に、予め脱水 THF (テトラヒドロフラン)  $130\text{ml}$  に溶解させた p-トルエンスルホンクロリド  $84.21\text{ g}$  ( $0.4412\text{mol}$ ) を、氷冷バスで反応系を  $0^\circ\text{C}$  以下に保ち、充分に攪拌しながら徐々に滴下した。滴下終了後、氷冷バス中で  $8$  時間攪拌を継続して反応させた。反応終了後、反応混合物を

20  $0.12\text{N}$  塩酸水溶液で  $3$  回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で  $3$  回、蒸留水で  $3$  回洗浄を行い、硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、減圧、加熱して溶媒を除去し、得られた結晶を n-ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒を用いて再結晶させて、白色結晶状の 2exo, 3exo-ビス- (トルエン-4-スルホンオキシ) -5-ノルボルネン  $44.50\text{ g}$  を得た。

- 一方、滴下ロートを取り付けた 1000ml フラスコにフルオレン 18.76 g (0.1128mol) をはかり取り、系内を窒素置換した。これに脱水 THF100ml を加え、スターラーにてよく攪拌して溶解させた。次に *n*-ブチルリチウムの 1.6mol/l ヘキサン溶液 141ml を反応系の温度をドライアイスバス中で $-78^{\circ}\text{C}$ に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、反応系を $-78^{\circ}\text{C}$ に保持しつつ、1時間攪拌を継続した。この反応液中に、上記で得た 2, 3-ビス-(トルエン-4-スルホニルオキシ)-5-ノルボルネン 26.10 g (0.0564mol) を予め脱水 THF 500ml に溶解させたものを、反応系の温度を $-78^{\circ}\text{C}$ に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、ドライアイスバス中で1時間攪拌を継続し、その後、冷却バスを取りのぞき、反応系が完全に室温に戻るまで攪拌を継続した (約 3 時間)。これに、食塩水を添加してクエンチした後、反応液を蒸留水で3回洗浄を行い、硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、減圧、加熱して溶媒を除去し、得られた結晶をメタノールを用いて再結晶させたところ、薄黄色の結晶 10.09 g が得られた。
- 15 得られた結晶の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを図 1 に、赤外線吸収 (IR) スペクトルを図 2 にそれぞれ示す。

この結果より、得られた結晶が、次式で表されるスピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン](exo 体)であることが確認された。



## 実施例 2

<スピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン](endo 体)の合成>

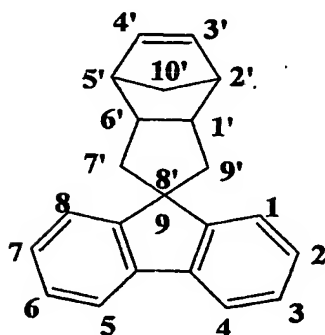
滴下ロートを取り付けた 1000ml フラスコに、5-ノルボルネン-2endo-3endo-ジメタノールを 50.0g (0.3242mol) はかり取り、系内を窒素置換した。

- 5 次いで、これにピリジン 225ml (2.7876mol) を加え、スターラーにてよく攪拌して溶解させた。次に、予め脱水 THF (テトラヒドロフラン) 180ml に溶解させた p-トルエンスルホンクロリド 136.0 g (0.7133mol) を、氷冷バスで反応系を 0°C 以下に保ち、十分に攪拌しながら徐々に滴下した。滴下終了後、氷冷バス中で 8 時間攪拌を継続して反応させた。反応終了後、反応混合物を
- 10 0.12N 塩酸水溶液で 3 回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 3 回、蒸留水で 3 回洗浄を行い、硫酸ナトリウムで乾燥させた。その後、減圧、加熱して溶媒を除去し、得られた結晶を n-ヘキサン/酢酸エチル混合溶媒を用いて再結晶させて、白色結晶状の 2endo, 3endo-ビス-(トルエン-4-スルホンオキシ)-5-ノルボルネン 21.60 g を得た。
- 15 一方、滴下ロートを取り付けた 1000ml フラスコにフルオレン 15.52g(0.0934mol)をはかり取り、系内を窒素置換した。これに脱水 THF 165ml を加え、スターラーにてよく攪拌して溶解させた。次に n-ブチルリチウムの 1.6mol/l ヘキサン溶液 117ml を反応系の温度をドライアイスバス中で -78°C に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、反応系を -78°C に保持しつつ、1 時
- 20 間攪拌を継続した。この反応液中に、上記で得た 2endo, 3endo-ビス-(トルエン-4-スルホンオキシ)-5-ノルボルネン 21.60 g を予め脱水 THF 500ml に溶解させたものを、反応系の温度を -78°C に保ちながら徐々に滴下した。滴下終了後、ドライアイスバス中で 1 時間攪拌を継続し、その後、冷却バスを取りのぞき、反応系が完全に室温に戻るまで攪拌を継続した (約 3 時間)。

これに、食塩水を添加してクエンチした後、反応液を蒸留水で3回洗浄を行い、硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた。その後、減圧、加熱して溶媒を除去し、得られた結晶をメタノールを用いて再結晶させたところ、薄黄色の結晶 5.68 g が得られた。

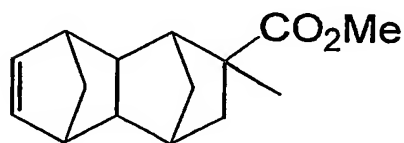
- 5 得られた結晶の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを図3に、赤外線吸収 (IR) スペクトルを図4にそれぞれ示す。

この結果より、得られた結晶が、次式で表されるスピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>][3]デセン](endo 体)であることが確認された。



### 10 実施例 3

実施例 1 で得たスピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] [3]デセン] (exo 体) 3.67 g、次式



- 15 で表される 8-メトキシカルボニル-8-メチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ードデセン 3.0 g、分子量調節剤の 1-ヘキセン 0.20 g、および、トルエン 13.4 g を、窒素置換した反応容器に仕込み、80℃ に加熱した。これにトリエチルアルミニウム (0.6 モル/L) のトルエン溶液 0.068 ml、メタノール変性 WC16 のトルエン溶液 (0.025 モル/L)

0. 21 ml を加え、80℃で0. 5時間反応させることにより開環共重合体溶液を得た。得られた開環共重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $28. 0 \times 10^4$  であり、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 6. 08 であった。

次いで得られた開環共重合体溶液をオートクレーブに入れ、さらにトルエン  
5 を 300 g 加えた。水添触媒である  $RuHCl(CO)[P(C_6H_5)]_3$  をモノマー仕込み量  
に対して 2500 ppm 添加し、水素ガス圧を 9–10 MPa とし、160–  
165℃にて4時間の反応を行った。反応終了後、多量のメタノール溶液に沈  
殿させることにより水素添加物を得た。得られた開環共重合体の水素添加物は、  
重量平均分子量 ( $M_w$ ) =  $26. 9 \times 10^4$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 4. 3  
10 7、固有粘度 ( $\eta_{inh}$ ) = 1. 07、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) = 188. 8℃であ  
った。得られた開環共重合体の水素添加物の、 $^1H$ -NMR スペクトルを図5に、  
赤外吸収 (IR) スペクトルを図6にそれぞれ示す。NMR 測定の結果、この水  
素添加物の水添率は 97. 0%以上であり、芳香環残存率は 100%であった。

得られた開環共重合体の水素添加物から、溶媒キャスト法により厚さ 100  
15  $\mu m$ 、溶媒残留量 0. 2%以下の無色透明なキャストフィルムを得た。次いで、  
得られたフィルムを 199℃にて 1. 3 倍に 1 軸延伸して、評価サンプルとし  
て用いる延伸フィルムを得た。

得られた延伸フィルムについて、波長 550 nm でのレターデーション ( $R_{e550}$ ) を測定し、フィルムの厚さ ( $d$ : nm) から複屈折 ( $n_x - n_y$ )  
20 を求めた。また、複屈折の波長依存性を評価するために、波長 481 nm およ  
び 748 nm のレターデーション ( $R_{e481}$ 、 $R_{e748}$ ) と波長 550 nm  
でのレターデーション ( $R_{e550}$ ) の比を求めた。結果を表1にまとめて  
示す。



実施例2で得たスピロ[フルオレン-9, 8'-トリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>] [3]デセン] (endo体) 1.53 g、8-メトキシカルボニル-8-メチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン 5.0 g、分子量調節剤の1-ヘキセン 0.20 g、およびトルエン 12.5 gを、窒素置換した反応容器  
 5 に仕込み、80℃に加熱した。これにトリエチルアルミニウム (0.6モル/L) のトルエン溶液 0.068 ml、メタノール変性WC1<sub>6</sub>のトルエン溶液 (0.025モル/L) 0.21 mlを加え、80℃で0.5時間反応させることにより開環共重合体溶液を得た。得られた開環共重合体の重量平均分子量 (Mw) は  $37.1 \times 10^4$ 、分子量分布 (Mw/Mn) は 7.98であった。

10 次いで、実施例3と同様にして水素添加反応を行い、水素添加物を得た。得られた開環共重合体の水素添加物は、重量平均分子量 (Mw) =  $37.2 \times 10^4$ 、分子量分布 (Mw/Mn) = 6.23、固有粘度 ( $\eta_{inh}$ ) = 1.28、ガラス転移温度 (Tg) = 185.3℃であった。得られた開環共重合体の水素添加物の、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図7に、赤外吸収 (IR) スペクトルを図8に  
 15 それぞれ示す。NMR 測定の結果、この水素添加物の水添率は 97.0%以上であり、芳香環残存率は 100%であった。

得られた開環共重合体の水素添加物から、溶媒キャスト法により厚さ 100  $\mu$ m、溶媒残留量 0.2%以下の無色透明なキャストフィルムを得た。次いで、  
 20 得られたフィルムを 195℃にて 1.3倍に1軸延伸して、評価サンプルとして用いる延伸フィルムを得た。

得られた延伸フィルムについて、波長 550 nmでのレターデーション (Re 550) を測定し、フィルムの厚さ (d : nm) から複屈折 ( $n_x - n_y$ ) を求めた。また、複屈折の波長依存性を評価するために、波長 481 nmおよび 748 nmのレターデーション (Re 481、Re 748) と波長 550 nm

mでのレターデーション (Re 550) の比を求めた。結果を表1にまとめて示す。

#### 比較例 1

8-メトキシカルボニル-8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン 50 g、分子量調節剤の1-ヘキセン 3. 6 gおよびトルエン 100 gを、窒素置換した反応容器に仕込み、80℃に加熱した。これにトリエチルアルミニウム (0. 6 モル/L) のトルエン溶液 0. 09 ml、メタノール変性 WC 16 のトルエン溶液 (0. 025 モル/L) 0. 29 ml を加え、80℃で3時間反応させることにより重合体を得た。次いで、実施例3と同様にして水素添加反応を行い、水素添加物を得た。得られた開環重合体の水素添加物は、ガラス転移温度 (Tg) = 167℃、重量平均分子量 (Mw) =  $5.6 \times 10^4$ 、分子量分布 (Mw/Mn) = 3. 20であった。NMR 測定の結果、この水添体の水添率は97. 0%以上であった。

得られた開環重合体の水素添加物から、溶媒キャスト法により厚さ100  $\mu$ m、溶媒残留量0. 2%以下の無色透明なキャストフィルムを得た。次いで、得られたフィルムを177℃にて1. 3倍に1軸延伸して、評価サンプルとして用いる延伸フィルムを得た。

得られた延伸フィルムについて、波長550 nmでのレターデーション (Re 550) を測定し、フィルムの厚さ (d : nm) から複屈折 ( $n_x - n_y$ ) を求めた。また、複屈折の波長依存性を評価するために、波長481 nmおよび748 nmのレターデーション (Re 481、Re 748) と波長550 nmでのレターデーション (Re 550) の比を求めた。結果を表1にまとめて示す。

表 1

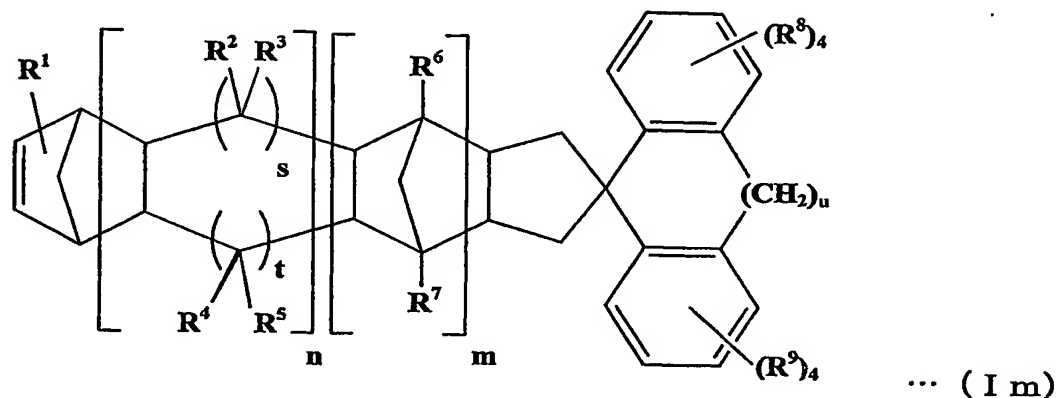
	複屈折 ( $\times 10^{-4}$ )	Re481/Re550	Re748/Re550	延伸倍率 (倍)	ガラス転移温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
実施例 3	-20.7	1.14	0.90	1.3	188.8
実施例 4	17.0	0.97	1.02	1.3	185.3
比較例 1	18.6	1.01	1.00	1.3	167.0

実施例 3 および実施例 4 の比較から、本発明のノルボルネン系単量体 (Im) の共重合組成比をコントロールすることにより、複屈折の正負および大きさを調整できることが明らかとなった。

また、複屈折の波長依存性については、比較例 1 では測定波長に対する依存性が小さいのに対して、実施例 3 および 4 では大きな波長依存性を示した。さらに、実施例 3 においては長波長になるにつれて複屈折が小さくなる、通常のポリマーに認められる波長依存性を示したのに対して、実施例 4 においては長波長になるにつれて複屈折が大きくなる、通常とは逆の波長依存性を示した。すなわち、本発明のノルボルネン系単量体 (Im) の共重合組成比をコントロールすることにより、複屈折の波長依存性についてもコントロールできることが明らかとなった。

## 請求の範囲

1. 下記一般式 (I m) で表されることを特徴とするノルボルネン系誘導体；



- 5 (式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表わし、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ はそれぞれ独立に0～3の整数であり、 $m$ および $n$ はそれぞれ独立に0～2の整数である。)
- 10

2. 前記一般式 (I m) において、 $n$ が0であり、かつ、 $m$ が0または1であることを特徴とする請求項1に記載のノルボルネン系誘導体。

- 15 3. 前記一般式 (I m) において、 $u$ が0または1であることを特徴とする請求項1または2に記載のノルボルネン系誘導体。

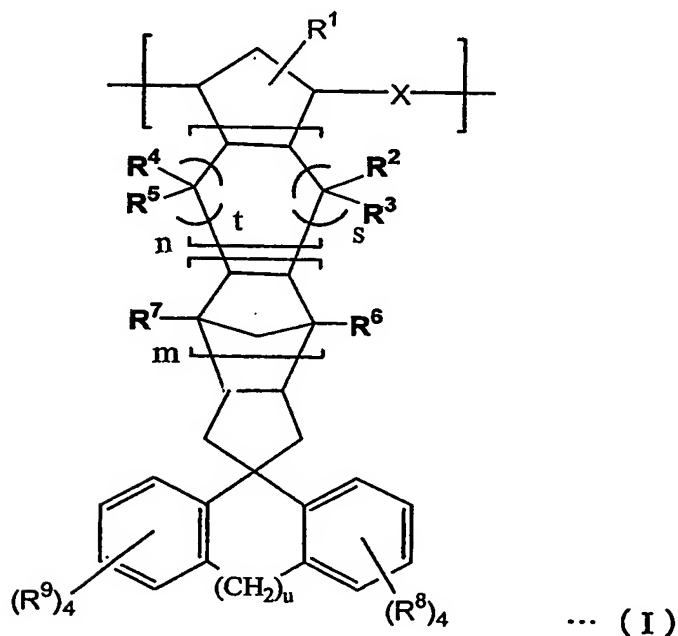
4. 前記一般式 (I m) において、 $n$ が1または2であり、 $s$ および $t$ が1であり、かつ、 $u$ が0または1であることを特徴とする請求項1に記載のノルボ

ルネン系誘導体。

5. 前記一般式 (I m) において、 $R^8$  のうち 3 つ以上および  $R^9$  のうち 3 つ以上が水素原子であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のノルボルネン系誘導体。

5 ルネン系誘導体。

6. 下記一般式 (I) で表される構造単位 (I) を有することを特徴とするノルボルネン系開環 (共) 重合体；



10 (式 (I) 中、 $m$  および  $n$  は、それぞれ独立に 0 ～ 2 の整数であり、

$X$  は、式：  $-CH=CH-$  で表される基、または、式：  $-CH_2CH_2-$  で表される基であり、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連

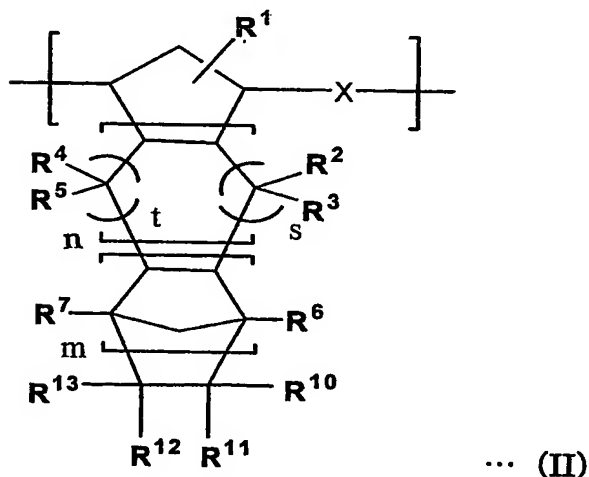
15 結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素

基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

s、t、uは、それぞれ独立に0～3の整数である。).

7. 前記構造単位 (I) を、全構造単位中2モル%以上含有することを特徴とする請求項6に記載のノルボルネン系開環 (共) 重合体。

8. 下記一般式 (II) で表される構造単位 (II) をさらに有することを特徴とする請求項6または7に記載のノルボルネン系開環共重合体；



- 10 (式 (II) 中、mおよびnは、それぞれ独立に0～2の整数であり、

Xは、式： $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表される基、または、式： $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ で表される基であり、

- $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

$\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素

- 原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単環または多環の基を形成してもよく、 $R^{10}$ と $R^{11}$ 、または、 $R^{12}$ と $R^{13}$ は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよく、
- 5      s および t は、それぞれ独立に0～3の整数である。).

9. 前記構造単位 (II) を全構造単位中98モル%以下の割合で有することを特徴とする請求項8に記載のノルボルネン系開環共重合体。

10

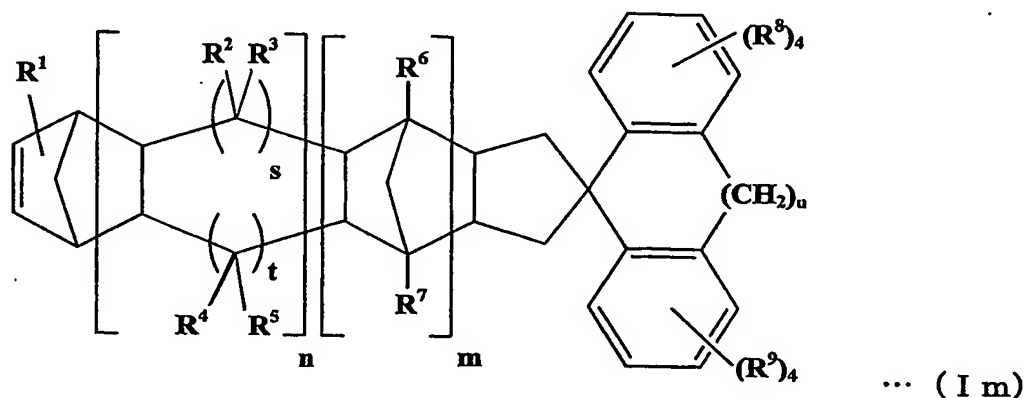
10. 前記構造単位 (I) および前記構造単位 (II) の合計が、全構造単位中5モル%以上であることを特徴とする請求項6～9のいずれかに記載のノルボルネン系開環 (共) 重合体。

- 15      11. ノルボルネン系開環 (共) 重合体中、構造単位 (I) および構造単位 (II) におけるXの合計の90モル%以上が、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  で表される基であることを特徴とする請求項6～10のいずれかに記載のノルボルネン系開環 (共) 重合体。

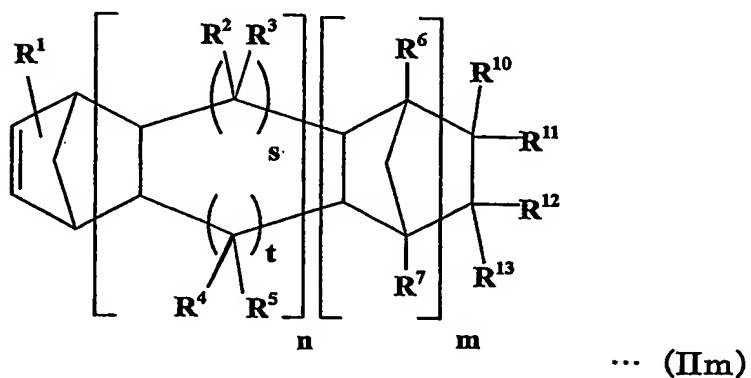
- 20      12. 構造単位 (I) が、前記一般式 (I) において、 $m=0$ 、 $n=0$ 、 $u=0$ であることを特徴とする請求項6～11のいずれかに記載のノルボルネン系開環 (共) 重合体。

13. 下記一般式 (Im) で表されるノルボルネン系単量体 (Im) を、必要

に応じて下記一般式 (II<sub>m</sub>) で表されるノルボルネン系単量体 (II<sub>m</sub>) とともに開環 (共) 重合することを特徴とするノルボルネン系開環 (共) 重合体の製造方法；



- 5 (式 (I<sub>m</sub>) 中、 $m$ および $n$ は、それぞれ独立に0～2の整数であり、  
 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数1～30の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、  
 10  $s$ 、 $t$ 、 $u$ は、それぞれ独立に0～3の整数である。)



- (式 (II<sub>m</sub>) 中、 $m$ および $n$ は、それぞれ独立に0～2の整数であり、  
 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を



有していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、

$R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  は、それぞれ独立に、水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくはケイ素原子を含む連結基を有していても

- 5 よい置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 30 の炭化水素基；および極性基よりなる群から選ばれる原子もしくは基を表し、互いに結合してヘテロ原子を有してもよい単環または多環の基を形成してもよく、 $R^{10}$  と  $R^{11}$ 、または、 $R^{12}$  と  $R^{13}$  は、一体化して 2 価の炭化水素基を形成してもよく、

$s$  および  $t$  は、それぞれ独立に 0 ～ 3 の整数である。).

10

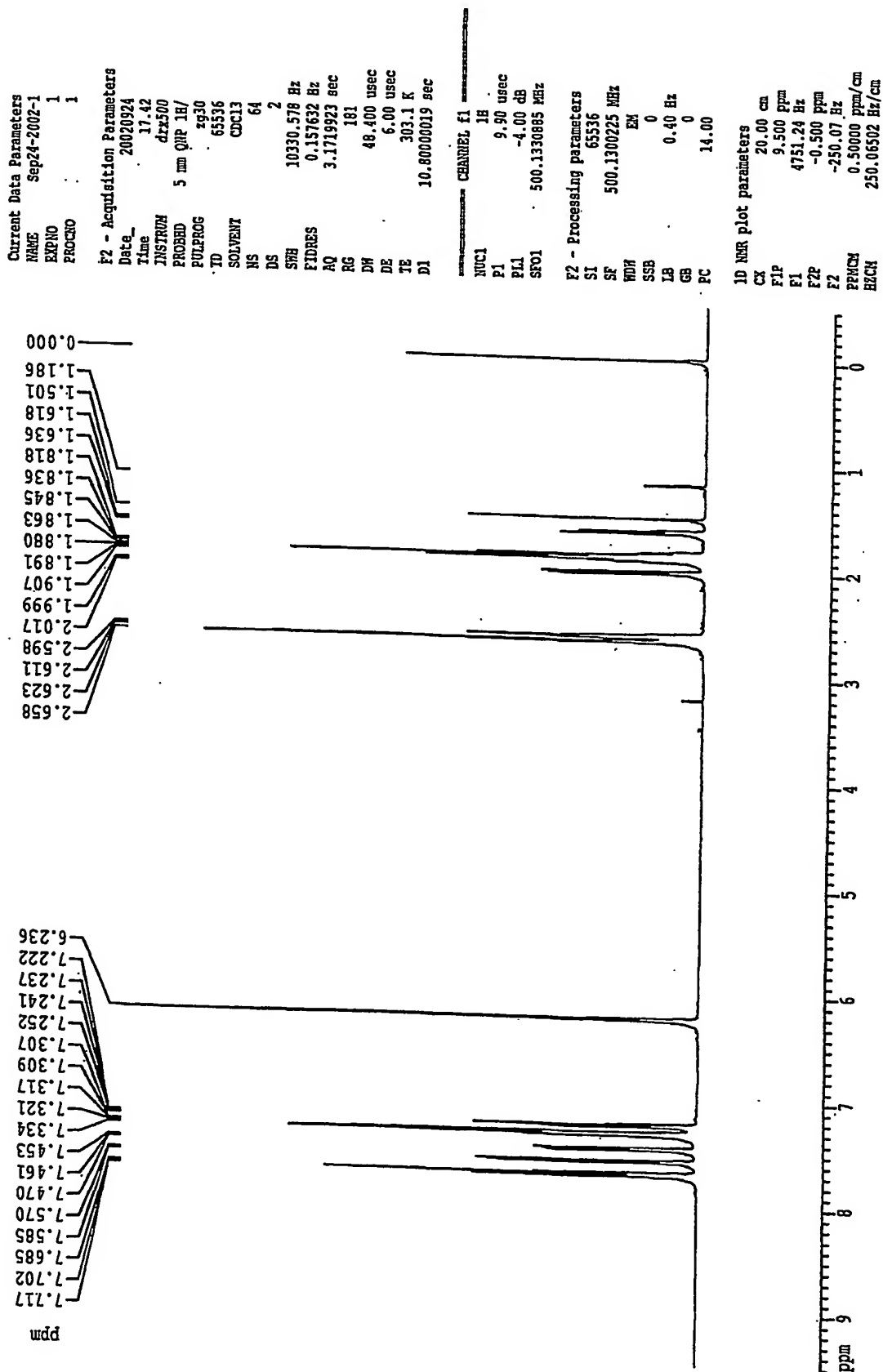
14. 前記一般式 (I m) で表されるノルボルネン系単量体 (I m) を、必要に応じて前記一般式 (II m) で表されるノルボルネン系単量体 (II m) とともに開環 (共) 重合し、次いで水素添加することを特徴とする請求項 13 に記載のノルボルネン系開環 (共) 重合体の製造方法。

15

1/8

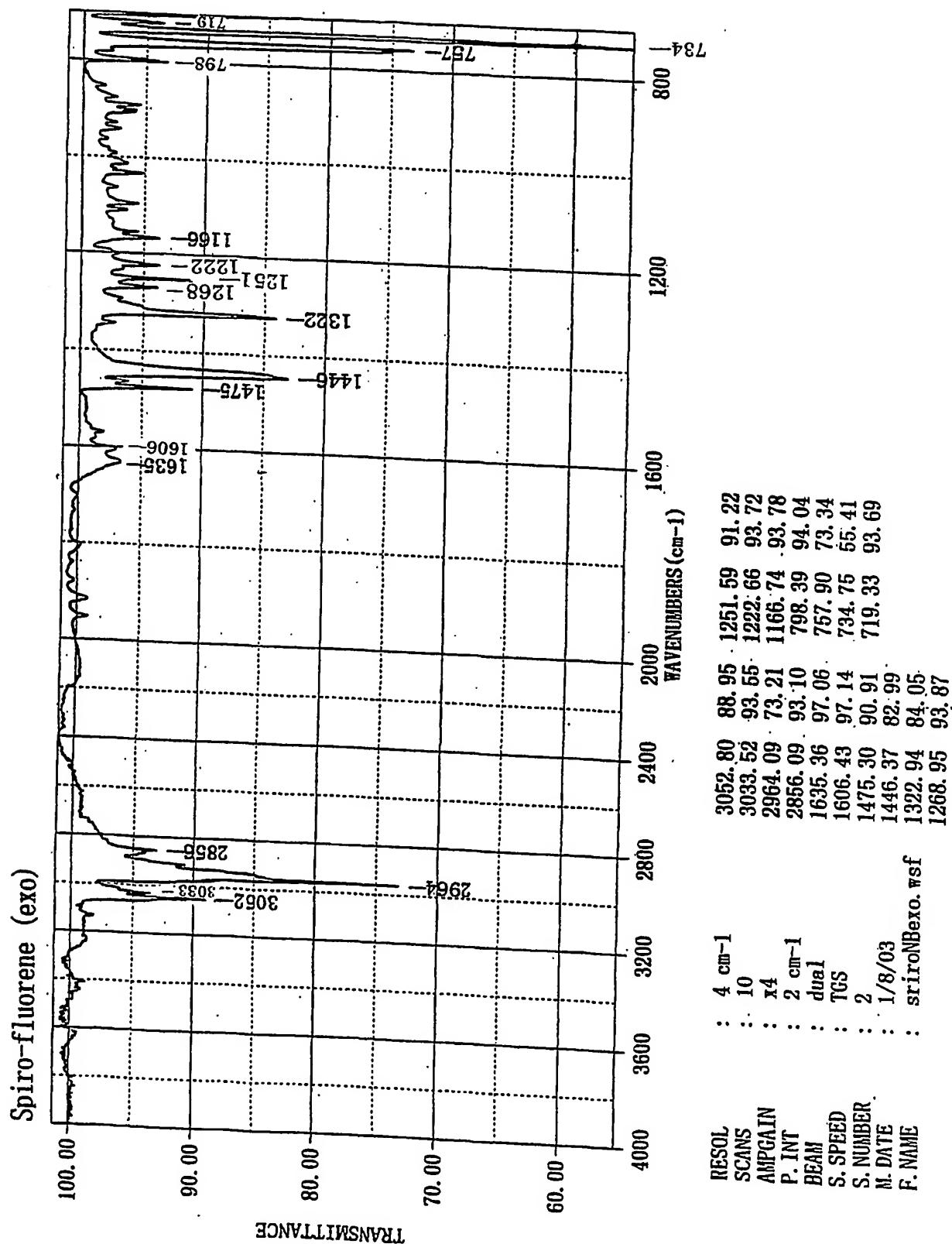
1

spiro-fluorene (exo)



2/8

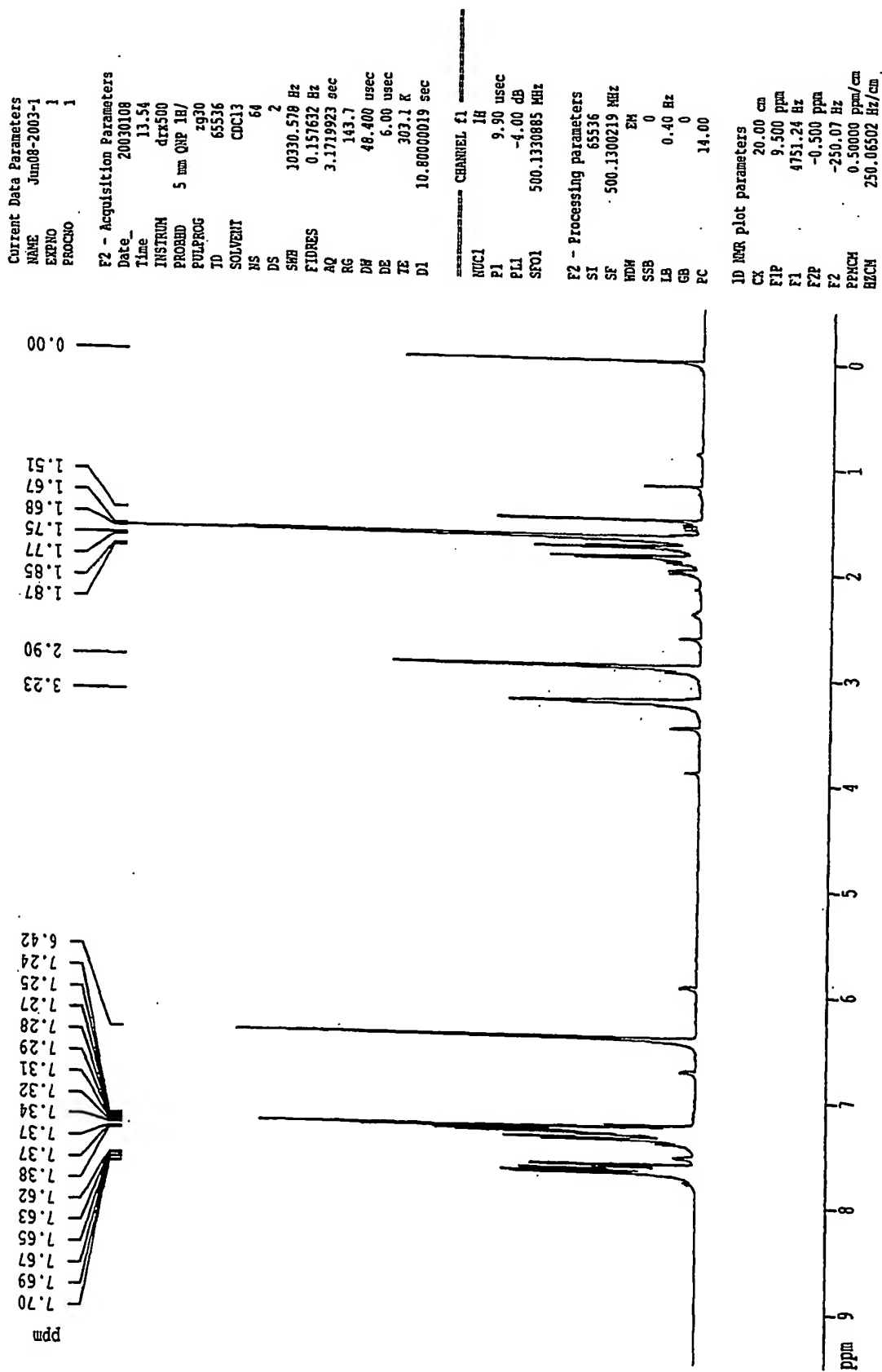
図 2



3

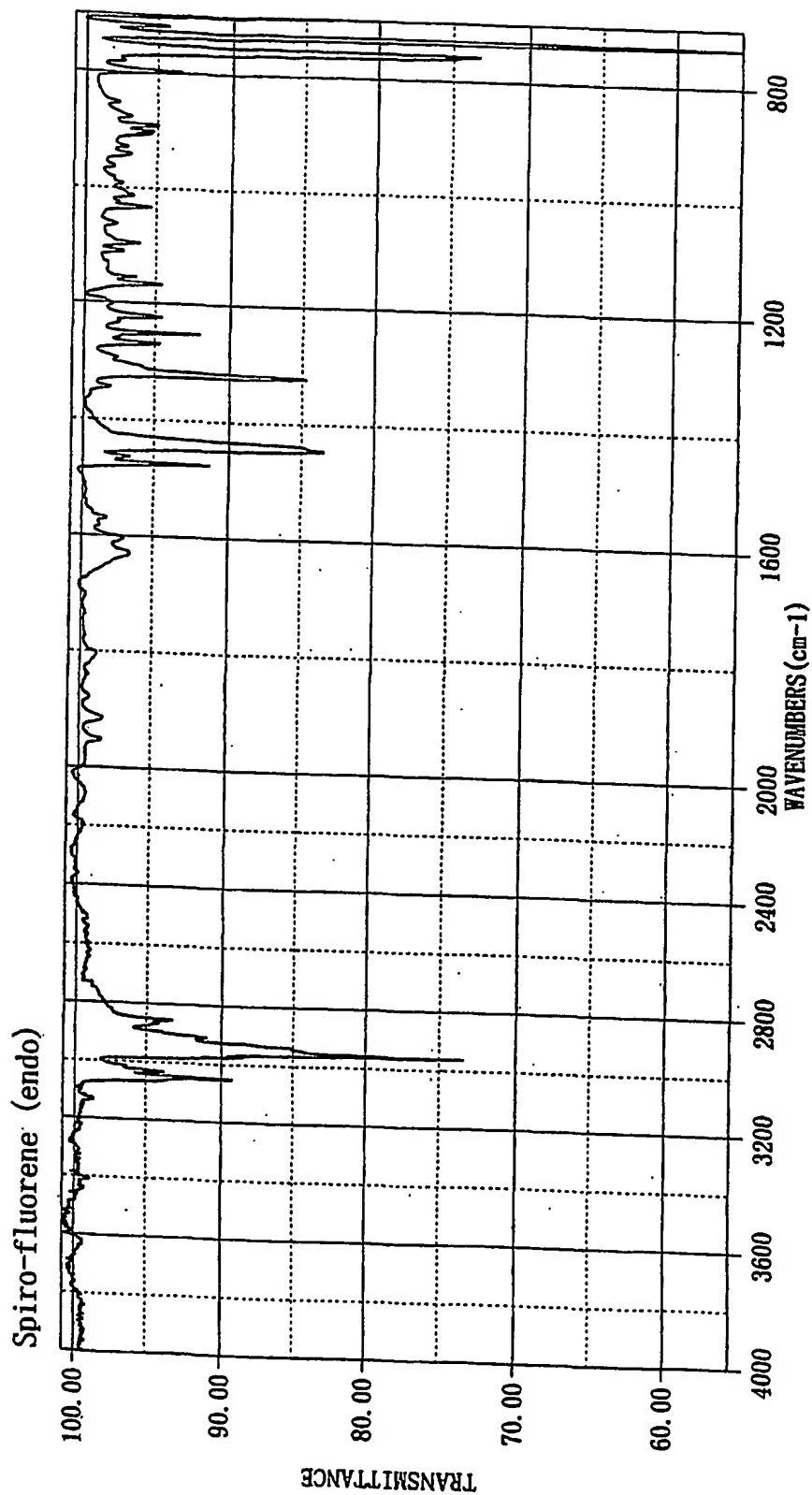
3/8

spiro-fluorene (endo)



4/8

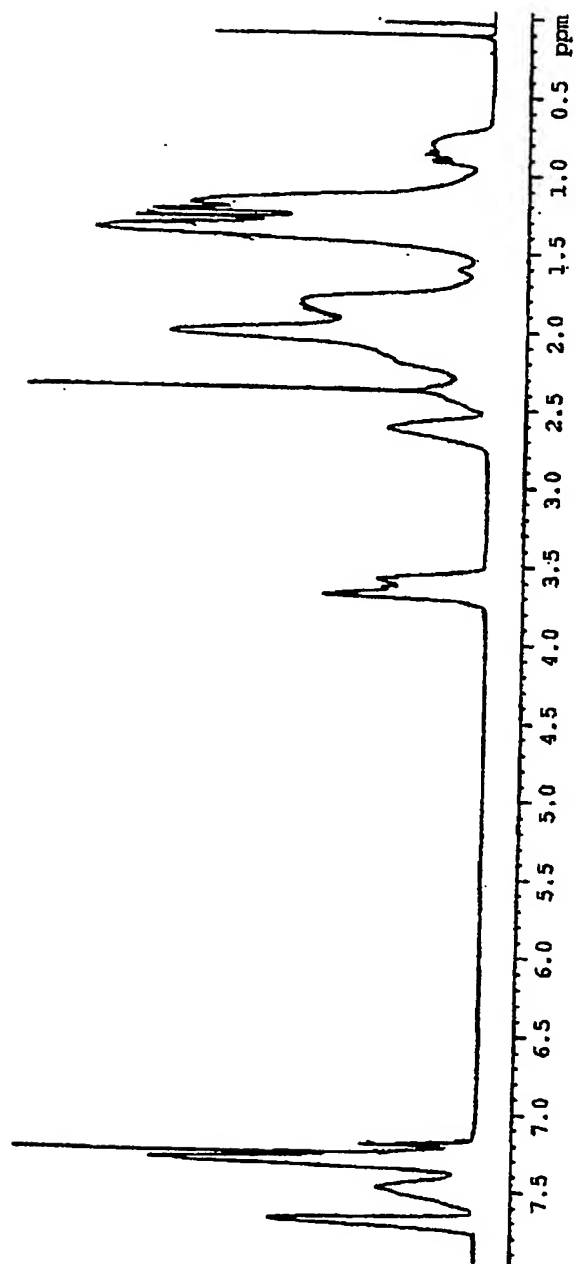
図 4



RESOL : 4 cm<sup>-1</sup>  
SCANS : 10  
AMP GAIN : x4  
P. INT. : 2 cm<sup>-1</sup>  
BEAM : dual  
S. SPEED : TGS  
S. NUMBER : 2  
S. DATE : 1/8/03  
F. NAME : spiroNBendo.wsf

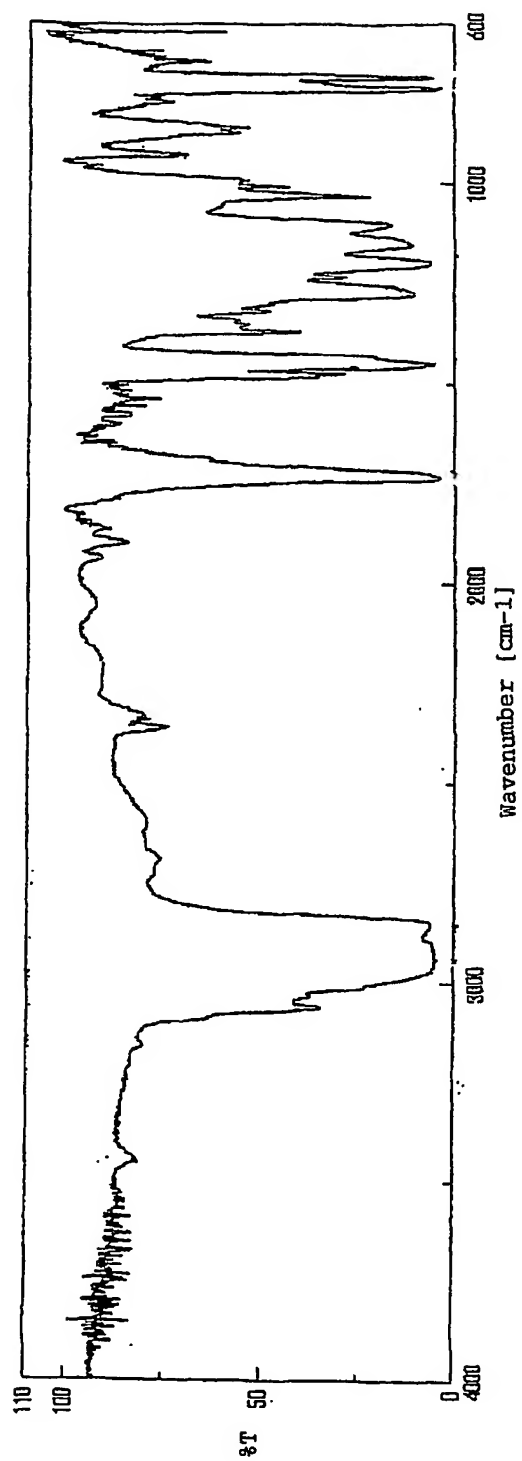
5/8

図 5



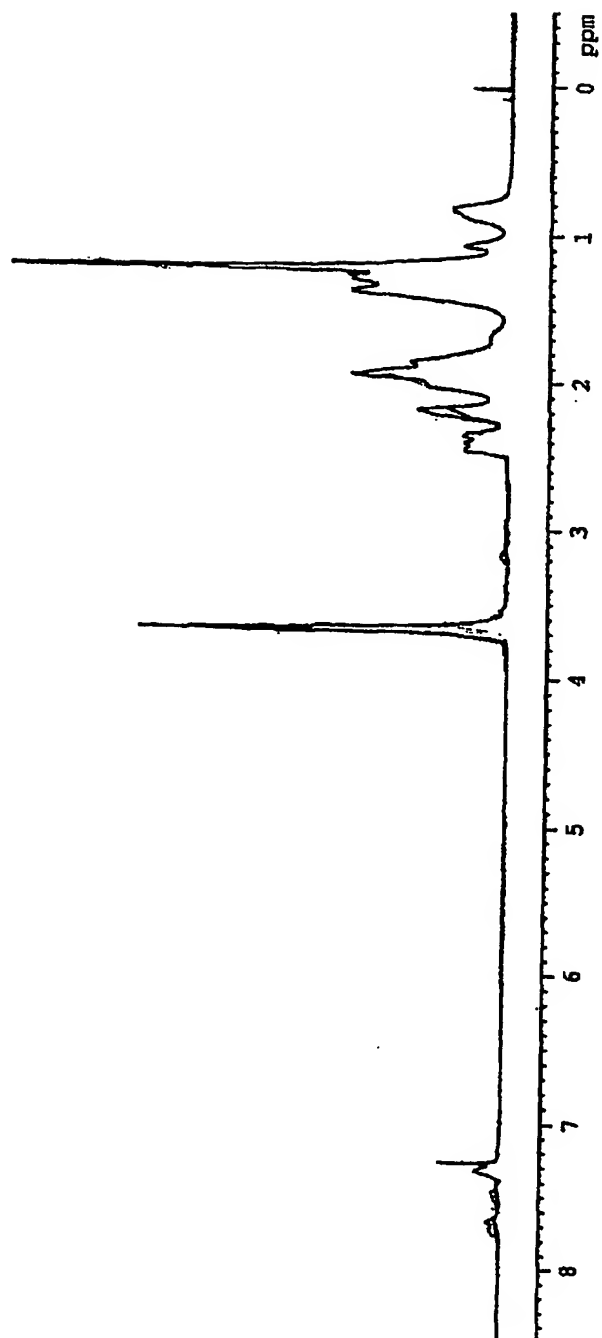
6/8

図 6



7/8

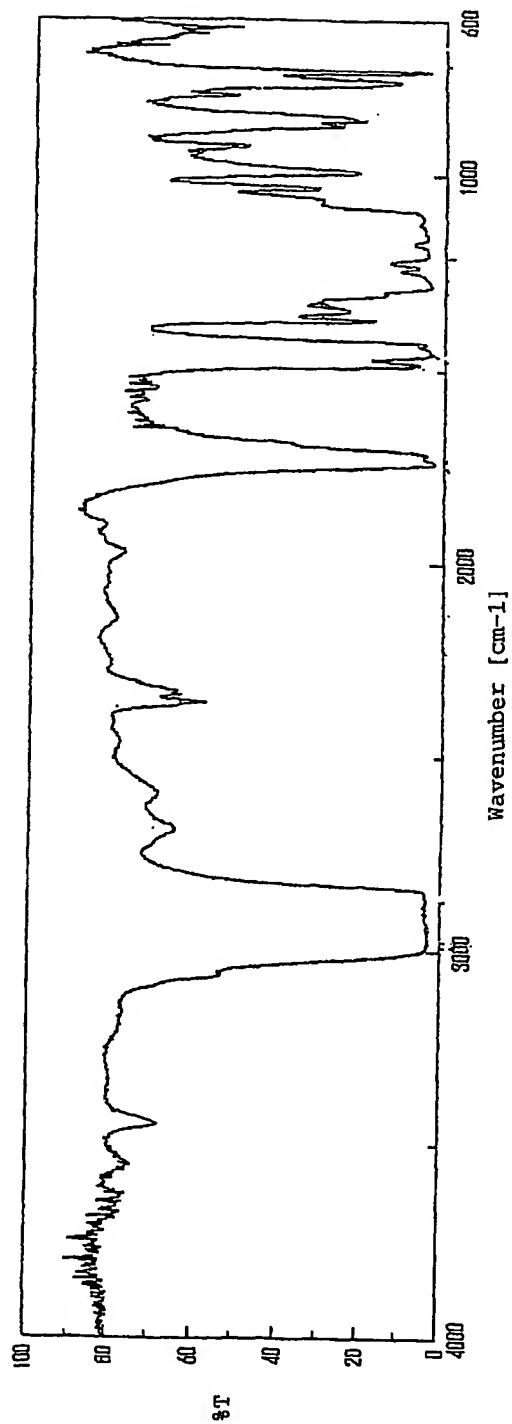
図 7





8/8

図 8



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006095

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C13/72, C08G61/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C13/72, C08G61/06-61/08, G02B5/30, G02F1/133

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/60811 A1 (Tokuyama Corp.), 23 August, 2001 (23.08.01), Particularly, raw material in example 45 on page 73 & EP 1184379 A1 & US 2003/96117 A1	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 May, 2004 (25.05.04)

Date of mailing of the international search report  
15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C13/72, C08G61/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C13/72, C08G61/06-61/08, G02B5/30, G02F1/133

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)、CAOLD (STN)、REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/60811 A1 (株式会社トクヤマ) 2001. 08. 23, 特に第73頁表11実施例45の原料 & EP 1184379 A1 & US 2003/96117 A1	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 05. 2004

国際調査報告の発送日

15. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤森 知郎

4H

9357

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**